



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

**Нестер А.А.,  
Корчик Н.М.,  
Баран Б.А.**

# **СТІЧНІ ВОДИ ПІДПРИЄМСТВ ТА ЇХ ОЧИЩЕННЯ**



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

Монографія



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

Хмельницький 2008

УДК 628.3 : 628.17

ББК 33.17

Н 56

Рецензенти:

**Мольчак Я. О.**, д-р геогр. наук, проф.,

**Лябук М. Н.**, канд. техн. наук, проф.

Луцького державного технічного університету;

**Мазяк З. Ю.**, д-р техн. наук, проф. Тернопільського  
державного технічного університету ім. І. Пулюя;

**Калда Г.С.**, д-р техн. наук, проф.

Хмельницького національного університету



*Рекомендовано до друку вченою радою*

*Хмельницького національного університету*

*(протокол № 12 від 23.05.2007)*

Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

**Нестер А. А.**

Н 56 Стічні води підприємств та їх очищення : монографія /  
А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. А. Баран. – Хмельницький :  
ХНУ, 2008. – 171 с.

ISBN 978-966-330-062-7

У виданні наведені схеми водопостачання гальванічних цехів і цехів виготовлення друкованих плат. Розглянуті конструкції, окремі схеми та елементи очистки стічних вод, а також сучасні методи які використовуються як на вітчизняних, так і на зарубіжних підприємствах.

Адресується студентам інженерно-технічних спеціальностей, викладачам та спеціалістам, які працюють у цій сфері.

**УДК 628.3 : 628.17**

**ББК 33.17**

ISBN 978-966-330-062-7 © А.А. Нестер, Н.М. Корчик, Б.А. Баран, 2008



## ВСТУП

---

Від промислових підприємств відводяться стічні води трьох видів – виробничі, побутові та атмосферні. Виробничі стічні води утворюються:

- при безпосередньому використанні води в технологічних операціях (ці води забруднені речовинами, що беруть участь у технологічних процесах підприємства);
- при охолодженні водою технологічної апаратури і силових агрегатів (вони, як правило, не забруднені, але мають підвищену температуру);
- при використанні води на складах сировини і готової продукції, у котельнях, при транспортуванні сировини, палива і т. п. (ці води забруднені різними речовинами).

Виробничі стічні води залежно від їх кількості, місця утворення, виду забруднюючих речовин та їх концентрацій виділяються одним загальним або декількома самостійними потоками.

Виробничі стоки, якщо в них не переважає забруднювач якого-небудь визначеного виду, поєднуються в один потік. Практично чисті (умовно чисті) води від допоміжних операцій поєднуються в окремий потік або транспортуються разом з атмосферними водами. Число потоків виробничих стічних вод і можливі методи попередньої обробки й остаточного очищення визначають число локальних очисних установок на території підприємства, а також очисних станцій для роздільного і наступного спільного очищення всіх забруднених стічних вод за межами промислової площадки.

Побутові стічні води, що утворюються на території промислового підприємства, виділяються і очищаються, як правило, окремо. Спільне відведення побутових і виробничих стічних вод доцільно в тому випадку, якщо останні забруднені органічними речовинами, що піддаються біологічній деструкції, і якщо концентрація токсич-



них домішок у загальному стоку, що надходить на біологічні спори, не перевищує граничнодопустимої концентрації (ГДК).

Атмосферні стічні води промислового підприємства можуть виділятися окремою системою каналізації або поєднуватися з незабрудненими виробничими стоками. Атмосферні води, що стікають із майданчика для складування сировини, рідкого палива, нафтоналивних естакад і т.п., забруднені продуктами, що зберігаються на цих площадках. Тому такі води відводять разом з потоком забруднених виробничих стічних вод.

Режим надходження стічних вод у зовнішню каналізаційну мережу промислового підприємства та їх кількість залежать від багатьох умов: потужності підприємства, числа робочих змін, виду вихідної сировини, технології виробництва, числа виробничих установок і апаратів, режиму роботи, питомої витрати води на одиницю продукції тощо. Внаслідок цього на підприємствах однакового виробничого профілю стічні води мають неоднаковий склад і надходять у каналізацію з різним ступенем нерівномірності. Режим надходження виробничих стічних вод у внутрішньоцехову каналізаційну мережу визначається технологічними процесами окремих цехів і підприємства в цілому. Для підприємств, що проектуються, режим надходження стічних вод у зовнішню каналізацію приймають за аналогією з діючими підприємствами такого ж профілю або відповідно до вказівок на проектування зовнішніх каналізацій промислових підприємств. Режим надходження в зовнішню каналізацію побутових і атмосферних стічних вод визначається діючими нормативними документами.

Кількість стічних вод, що скидаються у водойми, залежить в основному від кількості очищених стоків, які використовуються у системах оборотного водопостачання на підприємстві. Наприклад, на деяких металургійних і нафтопереробних заводах 90–95 % стічних вод після очищення використовується в системах оборотного водопостачання і тільки 5–10 % спускається у водойми. В окремих випадках є доцільним передача відпрацьованих вод одного підприємства для використання їх на найближчих сусідніх, якщо якість води задовольняє вимогам цих підприємств.

Якість стічних вод, що утворюються на промисловому підприємстві, і концентрація в них забруднюючих речовин визначаються багатьма факторами, наприклад: напрямом промислового виробництва, видом вихідної сировини, режимом технологічних процесів, можливістю утилізації відходів виробництва, питомою витра-





тою води на одиницю продукції. Стічні води більшості підприємств містять мінеральні й органічні забруднення у різних сполученнях. Варто мати на увазі, що на тому самому підприємстві, але в різних його цехах можуть утворюватися виробничі стічні води, забруднені переважно мінеральними або органічними речовинами, а також їхньою сумішшю.

Концентрація забруднень у виробничих стічних водах може значно коливатися в часі. Іноді підвищення концентрації забруднень збігається за часом збільшення припливу стічних вод внаслідок залпових скидів у каналізацію при виливах з технологічних установок і апаратів.

Нерівномірність припливу стічних вод і коливання концентрацій забруднень у них у всіх випадках погіршують роботу очисних споруд і ускладнюють їх експлуатацію. При несприятливих умовах це може викликати різке зниження ефективності очищення стічних вод, особливо якщо вони обробляються біологічними окислювачами.

При проектуванні зовнішньої каналізації промислових підприємств необхідно приділяти велику увагу вишукуванню можливостей зменшення кількості стічних вод і зниження концентрації забруднень у них. Позитивні результати в цьому напрямку приводять до зменшення будівельних обсягів і, отже, до зниження вартості каналізаційних споруд та до зменшення витрат на їх експлуатацію. Підвищення концентрації стічних вод полегшує видалення з них цінних речовин, але при застосуванні біологічних методів може гальмувати процес очищення, що призводить до необхідності попереднього розбавлення стоків.

Одним з ефективних шляхів зменшення кількості виробничих стічних вод, що скидаються у водойми, є повторне використання відпрацьованих стічних вод після їх очищення на тих самих технологічних операціях або для виробничих потреб в інших цехах даного підприємства. Не менш ефективним є зменшення витрати води на одиницю оброблюваної сировини або продукції, що випускається.

Можливості зниження концентрації забруднень у стічних водах досить обмежені. Радикальною мірою в цьому напрямку є зменшення відходів виробництва і видалення із стічних вод цінних домішок з метою утилізації.

Необхідно підкреслити, що наведені в будівельних нормах і правилах дані вказують лише на те, що концентрації відповідних речовин не повинні перевищувати допустимі, якщо утримуюча їх стічна рідина надходить на біологічне очищення. Однак тільки за



цими даними ще не можна визначити кількість речовин, що може бути скинута в каналізацію. При розрахунках необхідно мати на увазі, що вода повинна бути очищена до такого ступеня, щоб при надходженні її у водойму не створювалися концентрації забруднень, які перевищують допустимі для даної водойми. Тому загальну кількість токсичних речовин, що може бути допущена до скидання в каналізацію, необхідно визначати відповідно до ГДК для водойми й очисних споруд з урахуванням ступеня зниження вмісту цих речовин у процесі біологічного очищення.

При проектуванні каналізації промислового підприємства питання про поділ або об'єднання окремих стоків є одним з найбільш актуальних, оскільки від цього залежить вартість будівництва каналізаційних споруд, економічність їх експлуатації, можливість видалення й утилізації цінних речовин і надійність захисту водойм (приймачів стічних вод) від забруднення. Природно, що в питанні об'єднання або роз'єднання окремих стоків не може бути стандартних рішень. У кожному конкретному випадку проводиться ретельний аналіз усіх факторів.

Велике значення у вирішенні питання про об'єднання стоків має територіальний фактор. Місця утворення стоків однакового характеру нерідко знаходяться на великих відстанях один від одного, тому спорудження для них загальної каналізаційної мережі економічно не виправдане. У такому випадку раціональніше скидати їх у найближчу каналізаційну мережу, що приймає стоки зовсім іншого характеру. Але це можливо тільки за умови, що не буде порушена нормальна робота очисних споруд каналізаційної системи.

Не завжди виявляється доцільним спільне відведення стоків однакового складу, але різних за концентрацією забруднюючих речовин. Якщо ці речовини являють собою товарну цінність, то раціональніше видаляти їх з найбільш концентрованих стоків, а потім уже змішувати стоки для наступного спільного очищення.

У виданні використані такі умовні позначення: IBM – іони важких металів, ПАР – поверхнево-активні речовини, АГЛ – автоматизовані гальванічні лінії, СВ – стічні води, ГДК – граничнодопустима концентрація, ДП – друковані плати, ОС – окисні споруди, БПК – біологічна потреба кисню.

Пропоноване видання може бути цікавим для науковців та фахівців, які працюють над проблемами очистки стічних вод, зменшення їхнього шкідливого впливу на навколишнє середовище, а також студентам вищих навчальних закладів різних природоохо-



ронних спеціальностей, в тому числі і спеціальності “Водопостачання і каналізація”.

## СХЕМИ ВОДОПОСТАЧАННЯ

---

### 1.1. Водопостачання гальванічного цеху

У виробництві металопокриттів вся вода, що витрачається, використовується для таких цілей:

- промивання деталей у циклі їх обробки після основних і допоміжних операцій;
- охолодження електролітів і випрямлячів;
- компенсації втрат електроліту за рахунок випарювання і винесення з деталями;
- складання основних і коригувальних розчинів;
- технічних потреб (прибирання приміщень, профілактичну очистку ємностей, ванн) [1].

Для забезпечення якісного покриття необхідно промивати виріб у воді достатньої чистоти. Особливо небажана присутність у промивній воді солей тимчасової або карбонатної твердості. Може бути використана вода з міського або технічного водопроводу, від локальних систем водопідготовки або повторно після станцій доочищення СВ. Нормовані вимоги до якості води для промивних операцій наведені в таблиці 1.1.

У процесі гальванічної обробки велика кількість води, розчинів виносяться при транспортуванні деталей уздовж технологічної лінії. Питомий винос води і розчинів з ванни залежить в основному від конфігурації оброблюваних деталей (табл. 1.2).



Розрахунки показують, наприклад, що при міднінні і нікелюванні винесення розчинів для деталей простої конфігурації скла

**Таблиця 1.1 – Допустимі концентрації окремих інгредієнтів у промивній воді гальванічного цеху**

№ з/п	Показник	Одиниця виміру	Допустима концентрація		
			Захисні покриття	Захисно-декоративні покриття	
				звичайні	з підвищеними вимогами
1	Мутність	мг/л	5	2	1,5
2	Кольоровість	град	20	20	20
3	Твердість	мг-екв/л	7	1,5	0,5
4	Солевміст	мг/л	1000	1000	100
5	Залізо	мг/л	1,0	0,3	0,3
6	Сульфати	мг/л	300	100	50
7	Хлориди	мг/л	100	50	20
8	Нітрити	мг/л	5	1	1
9	Нітрати	мг/л	45	15	10
10	Фосфати	мг/л	50	20	10
11	Фтор	мг/л	1,5	1,5	0,5
12	Мідь	мг/л	2,0	1,0	0,1
13	Цинк	мг/л	3,0	1,0	0,1
14	Нікель	мг/л	2,0	1,0	0,1
15	Хром (III)	мг/л	3,0	1,0	0,1
16	Хром (VI)	мг/л	1,0	0,1	0
17	Алюміній	мг/л	1,0	0,5	0,1
18	Олово	мг/л	2,0	1,0	0,1
19	Окислюваність	мг/л	5	3	1,0
20	Залишковий хлор	мг/л	5	0,3	0,1
21	ПАР	мг/л	1,0	1,0	0,1
22	pH	од	6,5–9,0	6,5–9,0	7–8

дає 70–75 мл/м<sup>2</sup>, а для деталей складної конфігурації – 80–88, при декоративному хромуванні – відповідно 100–110 і 120–125 [127].

**Таблиця 1.2 – Питоме віднесення розчину з технологічної ванни (час стікання 6 с.), л/м<sup>2</sup>**

Поверхня деталі	Стікання	
	достатнє	недостатнє
Проста	0,05	0,10
Середньої складності	0,1	0,2
Складна	0,2	0,6



Якість і надійність гальванопокриттів залежить від якості промивання виробів. Розчини і розчинені в них речовини, що залишилися на поверхні деталей, при промиванні цілком не видаляються, а тільки знижується їх концентрація. При цьому концентрація забруднень повинна бути знижена до такого ступеня, щоб речовини, що залишилися, не могли зробити шкідливих впливів на розчини в наступних технологічних ваннах і не давали осадів на поверхні деталей при сушінні [2].

Для зменшення виносу розчинів з основних технологічних ванн рекомендуються такі технологічні заходи, які зрештою приведуть до зниження кількості металів, що переходять у СВ. Це:

- мінімізація концентрації реагентів у гальванічних ваннах;
- проведення процесу при максимально можливій високій температурі для зниження в'язкості.

Зменшення виносу рідини можна досягти також за рахунок введення високоефективних поверхнево-активних речовин, що знижують поверховий натяг. Серед інших технологічних прийомів слід зазначити повільний підйом деталей з ванни, застосування спеціальних тримачів деталей, що забезпечують максимальне стікання електроліту з виробів. Для деталей з заглибинами доцільна наявність технологічних отворів, що полегшують стікання рідини. Струшування або обдування вигнутих деталей, встановлення козирків з ухилом убік технологічної ванни в розривах між технологічними і промивними ваннами так само сприяє зменшенню виносу [3].

Розрахунки показали, що при площі дзеркала ванни  $2 \text{ м}^2$  випаровується 30–35 % обсягу електроліту. Це призводить до необхідності його щоденного поповнення і тим самим до додаткової витрати води. Якщо гальванічні ванни обладнати спеціальними кришками, що автоматично відкриваються при завантаженні і розвантаженні деталей, або використовувати поліпропіленові і пінополістирольні поплавці для зменшення площі випаровування, то можна значно зменшити випаровування електроліту [127].

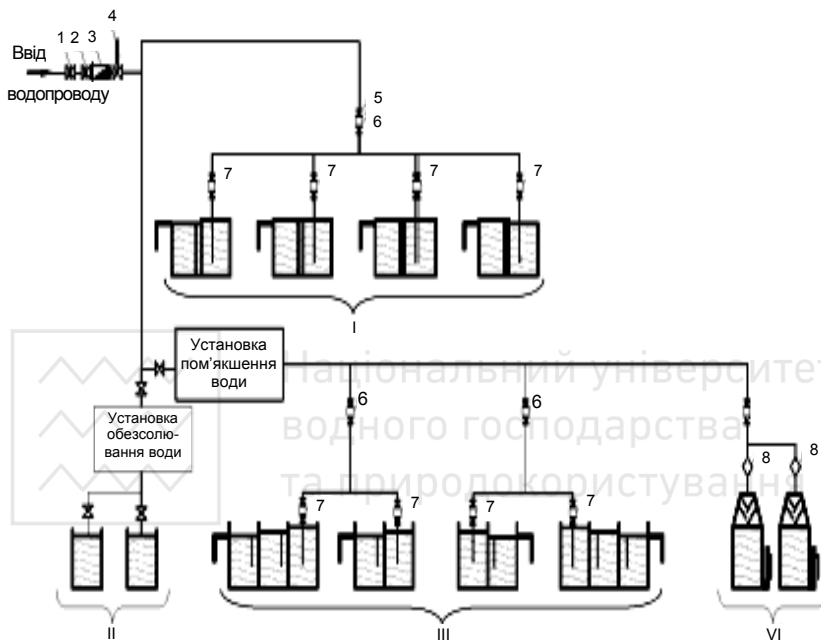
Для зменшення кількості промивних вод застосовують спеціальні заходи: циркуляцію, перемішування і протитечію промивних вод, промивання методом розпилення, підвищення температури промивних вод, впровадження апаратури для контролю їх швидкості і продуктивності [3].

Для забезпечення стабільності умов промивання при економічній витраті води варто організувати контроль і регулювання



витрати води по цеху в цілому і по окремих ваннах. Для забезпечення сталих витрат води доцільно передбачати установку регуляторів тиску на ввід в цех [2].

Умовна схема водоспоживання для промивних операцій у гальванічному цеху наведена на рис. 1.1.



**Рис. 1.1 – Схема водоспоживання в гальванічному цеху:**

- 1 – засувка; 2 – електрозасувка; 3 – водомір; 4 – регулятор руху “після себе”;**  
**5 – вентиль запірний; 6 – індикатор витрати води на технологічні лінії;**  
**7 – індивідуальний індикатор витрати води найпростішого типу;**  
**8 – пристрій для періодичної подачі води на струменеві промивання.**

**Технологічні ванни обробки деталей:**

- I – двоступеневі протитечійні ванни промивання в лінії попередньої обробки деталей; II – ванни заключного промивання в гарячій воді;**  
**III – дво- і триступеневі протитечійні ванни промивання в технологічних лініях остаточної обробки деталей; IV – ванни комбінованого промивання в лінії обробки деталей простої конфігурації**

Методи промивання деталей можна поділити на стандартні (промивання зануренням) та інтенсифіковані з використанням різних пристосувань і прийомів (струменеве промивання). Проми-



вання зануренням проводиться за один ступінь (проточне або ощадливе непротічійне промивання) або за кілька ступенів (з паралельною чи каскадною подачею води).

Найпростішим методом є одноступеневе промивання з періодичним додаванням у ванну свіжої порції води. До цього типу відносяться непроточні промивання або ванни-уловлювачі, що встановлюються безпосередньо за процесною ванною. Концентрація солей у таких ваннах поступово росте, і вода з цих ванн додається в процесні ванни для відшкодування втрат електроліту на випарювання. У такий спосіб уловлюється частина хімікатів і полегшується обробка СВ. Для подачі у ванну-уловлювач варто використовувати воду, вільну від забруднень сторонніми солями.

Багатоступеневе промивання деталей з паралельною подачею свіжої води особливо ефективно, якщо процес здійснюється з використанням хімічного промивання за методом Лансі, коли в лінії промивних ванн встановлюється ванна, що нейтралізує розчин процесної ванни. Особливо часто застосовується ванна хімічної нейтралізації промивних вод, що містять іони  $\text{Cr (VI)}$ .

Найбільш ефективною є промивка з послідовною подачею промивної води з ванни у ванну. У цьому випадку застосовується конструкція каскаду ванн, причому кількість ванн у каскаді залежить від багатьох факторів і насамперед від концентрації солей в останньому каскаді. Суть цього способу полягає в тому, що чиста вода для промивання подається в останній відсік багатосекційної промивної ванни, з якого потім проходить через усі послідовно розташовані відсіки і зливається в каналізацію з першого відсіку. Вода надходить з одного відсіку в інший по трубах, вмонтованих у перегородки відсіків таким чином, щоб рівень води наступного (по ходу подачі води) ступеня був нижчий отвору труби або щоб вода переливалась через перегородки. В останньому випадку перепад між рівнями води в першому й останньому відсіках повинен бути не менший 4 см [127].

Необхідно враховувати також, що збільшення кількості ступенів промивань зменшує витрату води, але значно збільшує габарити установки [1].

Промивання зрошенням за принципом дії аналогічні каскадному промиванню, тому що нові порції води відповідають окремим ступеням каскаду. Цей спосіб промивання досить ефективний, тому що має механічний ефект впливу струменів води на поверхню деталей, що промиваються. Перевага цього способу промивання –

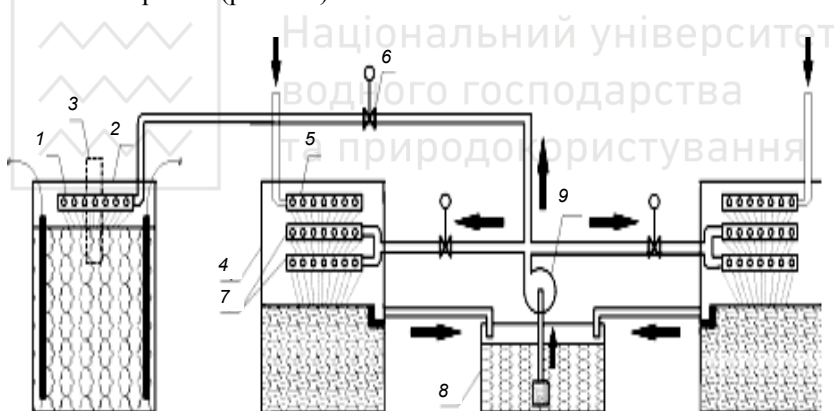


значна економія виробничої площі, оскільки весь процес може проходити в одному невеликому приміщенні.

Промивання зрошенням найбільш доцільне для плоских виробів (листового металу) і для деталей простої форми. Для промивання виробів складної форми та об'ємних деталей з наявністю внутрішніх поверхонь цей спосіб не може застосовуватись.

Вода, що використовується для промивання, повинна мати мінімальну мутність і жорсткість, інакше частки суспензії або солі можуть закупорити частину отворів. Це призведе до порушення режиму промивання. Витрати води при промиванні зрошенням звичайно вищі, ніж за інших способів [4].

Фахівцями інституту “Гипрохиммаш” розробляються способи, при яких гальванічні цехи будуть працювати без скидання промивних вод у каналізацію і споживати мінімальну кількість свіжої води. У [9] запропоновано пристрій для промивання після гальванічної обробки (рис. 1.2).



**Рис. 1.2 – Пристрій для промивання після гальванічної обробки**

Промивання деталей починається з моменту видалення їх з ванн хромування і продовжується протягом часу, необхідного для підйому деталей над електролітом хромування.

Промивання деталей і пристосувань (катодної підвіски й анодів) у тих випадках, коли аноди жорстко з'єднані в одній підвісці з деталями 3, виконується струменевим методом в контурі 1, що вмонтований у ванну хромування 2. При цьому вода, яка омиває підвіски з деталями, стікає безпосередньо у ванну хромування. Для

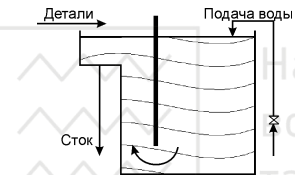
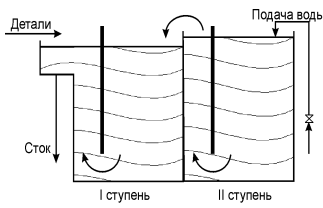


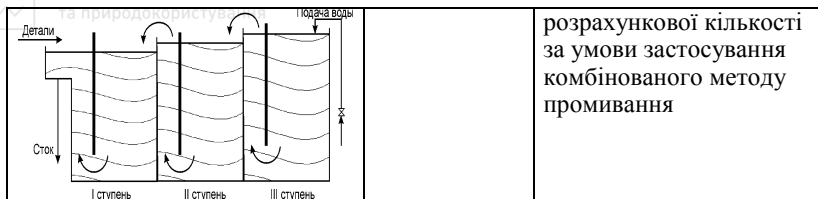


попереднього промивання витрачається розрахункова кількість води, рівна витраті її з ванни хромування за один цикл.

Після попереднього промивання деталі переносяться у ванну промивання спеціальної конструкції 4. Ця ванна влаштована так, що між завантаженням і розвантаженням деталі проходять послідовно три промивання: занурення, струменеве промивання в контурі повторно використовуваною водою 7, промивання в контурі чистої води 5.

**Таблиця 1.3 – Схеми застосовуваних промивань**

Найменування	Умова для вибору схеми промивання	Примітка
Одноступеневе промивання 	$Q_l^p = V$	Виключення складають промивки після хімічного або електрохімічного знежирення, перед обробкою в кислих розчинах, електрополірування перед нейтралізацією, зняття шламу. У вказаних випадках застосовувати двоступеневе промивання
Двоступеневе протитечієне (каскадне) промивання 	$Q_l^p > V > Q_2^p$	У технічно обґрунтованих випадках (наприклад, в першій ванні промивання повинна бути холодна вода, а в наступній – гаряча; або в автоматичних лініях за конструктивними вимогами необхідно роздільне розміщення ванн промивання), допускається протитечієне промивання – підведення води окремо в кожену ванну
Триступеневе протитечієне (каскадне) промивання	$Q_l^p > V > Q_3^p$	При неможливості встановлення в діючих цехах дво- або триступеневої промивки допускається для деталей, оброблюваних на підвісках, скорочення одного ступеня від



розрахункової кількості  
за умови застосування  
комбінованого методу  
промивання

Ванна 4 має зливну кишеню, що забезпечує постійний достатній для занурення деталей рівень води, надлишок якої стікає в збірник води 8 для повторного використання.

Над дзеркалом води розташований контур, з якого вода, що повторно використовується, надходить у збірник. У контур 1 над технологічною ванною надходить також повторно використовувана вода зі збірника 8. Останнє, четверте промивання, здійснюється так само як і третє – за час витягу підвіски з ванни промивання, але тільки чистою демінералізованою водою з контуру струменевого промивання 5.

Контури струменевого промивання автоматично включаються і вимикаються на визначений час електромагнітними вентилями 6, з'єднаними з механізмом підйому підвісок.

Схеми найбільш часто застосовуваних промивань наведені у таблиці 1.3.

Тут  $Q_1^p$ ,  $Q_2^p$ ,  $Q_3^p$  – розрахункові витрати води, відповідно, при одно-, дво-, триступеновому промиванні, л/год.;  $V$  – обсяг води в кожній ванні промивання, л;  $N$  – число ступенів (ванн) промивань.

Вибір методу промивання здійснюється відповідно до таблиці 1.4.

**Таблиця 1.4 – Методи промивання**

Найменування методу промивання	Умовне позначення	Область застосування
Заглибний – промивання у ваннах, заповнених водою при безперервному перемішуванні	<i>П</i>	При обробці на підвісках деталей, що мають пази, щілини, заглибини
Струменевий – промивання зі зрошувальних сіток або форсунок	<i>З</i>	При обробці деталей насипом; на підвісках переважно простої конфігурації



Комбінований – послідовно заглибний і струменевий в одній і тій же ванні (при дво- і триступеневій протитечійній промивці – тільки в останньому ступені)	<i>K</i>	При обробці на підвісках деталей складної і середньої конфігурації, що не мають пазів, щілин, заглибин. Для промивання виробів після обробки у важко змивних розчинах
--	----------	---

**Примітки:**

1. Допускається відсутність перемішування при слабких контактах на підвісних пристосуваннях, при обробці деталей, що легко окислюються, при обробці в барабанах і дзвонах.
2. Мінімальна тривалість промивання – 20 с.
3. Допускається промивання великогабаритних і складнопрофільованих деталей за допомогою шланга.

Промивання в проточній воді при заглибному і комбінованому методі може бути:

- одинарним;
- ступенево-прямотечійним;
- ступенево-протитечійним.

Ступенево-протитечійне промивання застосовується при однотемпературних режимах, прямотечійне – при різнотемпературних режимах.

Відповідно до технології температурний режим промивання може бути холодним, теплим або гарячим (табл. 1.5).

**Таблиця 1.5 – Температурні режими промивання**

Температурний режим води	Температура, °C	Умовне позначення	Область застосування
1. Холодна	Не нормується	<i>X</i>	У всіх випадках, крім перерахованих для <i>T</i> і <i>Г</i>
2. Тепла	40–50	<i>T</i>	Після операції знежирювання, хромування, травлення легких сплавів, зняття шламу, анодного окиснення, перед і після хімічним оксидуванням чорних металів
3. Гаряча	70–90	<i>Г</i>	Перед сушінням деталей (крім хроматованих по цинку і кадмію, хім. окс-фос. і хім. окс-фтор по алюмінію)



**Примітки:**

1. Якщо при каскадному промиванні в останньому ступені передбачається тепла або гаряча вода, то в першому ступені температура води не нормується.

2. Температура води для промивання перед нікелюванням повинна бути не нижчою 15 °С.

3. Якщо при каскадному промиванні в першому ступені передбачається тепла або гаряча вода, а в другому – холодна, то у ванні першого ступеня роблять місцевий підігрів.

4. При обробці в барабанах або дзвонах з поліетилену, оргскла або вініпласту промивання перед сушінням виконують у теплій воді.

Відповідно до ГОСТ 9.305–84 витрата води на промивання визначається за формулою:

$$Q^p = q \sqrt[N]{K^\circ} \cdot F, \quad (1.1)$$

де  $Q^p$  – витрата води на промивання, л/год;  $q$  – питомий винос розчину (електроліту) з ванни поверхнею деталей, л/м<sup>2</sup>;  $N$  – кількість ступенів (ванн) промивання;  $K^\circ$  – критерій остаточного промивання деталей;  $F$  – поверхня деталей, що промивається, м<sup>2</sup>/год.

Значення  $F$  для автоматизованих ліній і великосерійного виробництва приймають за максимальною продуктивністю, а при індивідуальному і малосерійному виробництві приймають за фактичною продуктивністю.

Значення  $q$  залежно від методу обробки і прийнятої тривалості стікання розчину з деталей ( $\tau_{ct}$ ) наведені в таблиці 1.6.

**Таблиця 1.6 – Значення питомого виносу розчину**

Характер стікання розчину з поверхні деталі	Питомий винос розчину, $q$ , л/м <sup>2</sup>		
	Деталі на підвісках ( $\tau_{ct} = 6$ с)	Деталі, завантажені насипом у дзвони, барабани, кошики, сітки ( $\tau_{ct} = 15$ с)	Деталі на підвісках і насипом після обробки в агресивних розчинах ( $\tau_{ct}$ – не регламентується)
Добре	0,1	0,2	–
Задовільне	0,2	0,4	–
Погане	0,4	0,5	0,7

При наявності експериментальних даних для конкретних деталей допускаються зміни величини виносу.



Критерій остаточного промивання  $K^\circ$  показує в скільки разів варто знизити концентрацію основного компонента розчину (електроліту), що виноситься поверхню деталей, до граничнодопустимих значень в останній ванні певної операції.

$$K^\circ = \frac{C_0}{C_n}, \quad (1.2)$$

де  $C_0$  – концентрація основного компонента в розчині (електроліті), застосовуваному для операції, після якої виконується промивання, г/л;  $C_n$  – ГДК основного компонента у воді після операції промивання (г/л), визначена по таблиці 1.7.

**Таблиця 1.7 – ГДК основного компонента після промивання**

Найменування компонента або іону електроліту (розчину)	Найменування операції або характеристика електроліту (розчину), перед якими проводиться промивання	Граничнодопустима концентрація основного компонента у воді після операції промивання ( $C_n$ ), г/л
Загальна лужність у перерахунку на їдкий натр	Лужний	0,8
	Кислий або ціаністий	0,1
	Сушіння перед анодним окисненням алюмінію і його сплавів	0,05
Барвники (для фарбування покриттів ан.-окс)	Міжопераційне промивання, сушіння	0,005
Кислота в перерахунку на сірчану	Кислий	0,1
$CN_{заг.}^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Cr^{6+}, Pb^{2+}, CN^-, Cd^{2+}$	Лужний	0,05
	Ціаністий	0,01
	Наповнення і просочення покрить, сушіння	0,01
		0,01
	Міжопераційне промивання, сушіння	0,01
$Cu^{2+}, Cu^+$	Міжопераційне промивання, сушіння	0,015
$Ni^{2+}$	Нікелювання	0,002
$Fe^{2+}$	Міднення	0,02
Солі дорогіших металів у перерахунку на метал	Хромування, сушіння	0,01
	Сушіння	0,15



Якщо перед промиванням роблять уловлювання електроліту, то величину  $K^\circ$  зменшують введенням коефіцієнтів при використанні ванн уловлювання:

- одній – 0,4;
- двох – 0,15;
- трьох – 0,06.

Ванни уловлювання встановлюють, якщо добове зменшення обсягу електроліту складе не менше 20 % від обсягу цієї ванни. Після хромування і покриття дорогоцінними металами так само передбачаються ванни уловлювання.

Залежно від кількості ступенів промивання витрата води для кожної промивної ванни, обладнаної подавальним трубопроводом, визначається за наступними формулами.

Одноступеневе промивання:

$$Q_1^p = q \cdot K^\circ \cdot F. \quad (1.3)$$

Двоступеневе промивання:

$$Q_2^p = q \cdot \sqrt{K^\circ} \cdot F. \quad (1.4)$$

Триступеневе промивання:

$$Q_3^p = q \cdot \sqrt[3]{K^\circ} \cdot F. \quad (1.5)$$

Загальні витрати води при прямотечійному промиванні складають: для двоступеневої промивки –  $2 \cdot Q_2^p$ ; для триступеневої –  $3 \cdot Q_3^p$ .

Для розрахункових витрат води вводять наступні коефіцієнти:

- при можливому спаді напору у водогінній мережі – 1,50;
- при струменевому методі промивання – 0,7;
- при комбінованому методі промивання – 0,5.

При розрахунковій витраті води менше 50 л/год і відсутності засобів, що забезпечують стабільність подачі води, мінімальну витрату приймають рівною 50 л/год [1]. Автори [8] вважають, що формула (1.1) не враховує зміни концентрації компонента в промивній



воді залежно від часу, тому для розрахунків рекомендується застосовувати залежність:

$$Q^p = -V \cdot n \cdot \ln \left( 1 - \frac{q \cdot F}{n \cdot V} \sqrt[n]{K^\circ} \right), \quad (1.6)$$

де  $Q^p$  – мінімально можлива витрата води на промивання,  
л/год;

$V$  – обсяг промивної ванни, л;

$n$  – кількість промивань за одну годину.

Використання даної формули можливо тільки при рівних обсягах промивних ванн для всіх ступенів промивання.



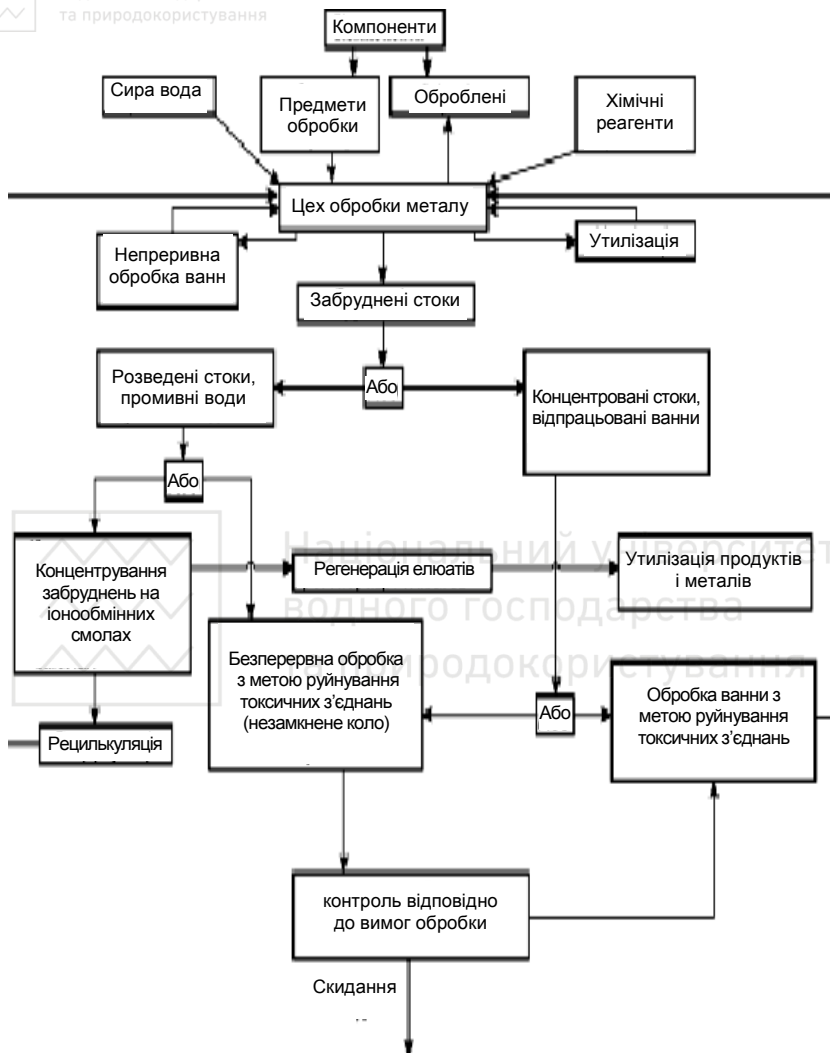


Рис. 1.3 – Схема організації водних потоків цеху обробки металу

Мережі водогону прокладаються відкрито з неробочої сторони рядів ванн або під обслуговуючими майданчиками. Арматура на трубопроводах встановлюється в місцях, зручних для обслуговування. Трубопроводи фарбуються відповідно до стандарту на фарбування трубопроводів промислових підприємств[1].





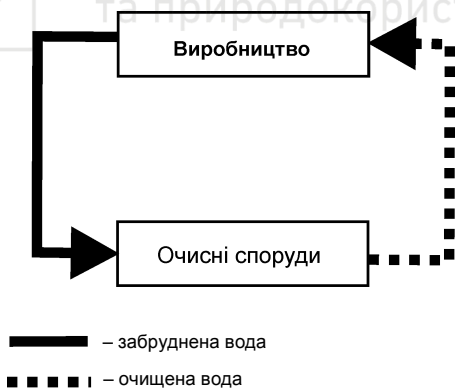
На рис. 1.3 наведена схема організації водних потоків цеху обробки металу, з якої видно, що стічні води після обробки металевих поверхонь поділяються на два типи:

- відпрацьовані розчини з ванн із великою концентрацією забруднень;
- розведені промивні води [5].

Аналогічні схеми зі своїми особливостями діють на більшості підприємств промисловості і дають уявлення про складність схем організації водних потоків у виробничих умовах.

## 1.2. Замкнуті системи водного господарства гальванічних виробництв

Принципова схема замкнутої системи водного господарства промислового об'єкта включає два основні елементи: виробництво, де відбувається використання води на виробничі потреби та блок очисних споруд, де відбувається зниження концентрації забруднень до встановлених норм (рис. 1.4).



**Рис. 1.4 – Принципова схема замкнутої системи водного господарства промислового підприємства**

За схемою забруднена у виробництві вода надходить на очисні споруди, де відбувається її очищення до встановлених норм. Технологічна схема очищення вибирається залежно від складу СВ, концентрації забруднень, витрати води і вимог на повторне вико-



ристання. Очищена на очисних спорудах вода поступає у виробництво для повторного використання. Після використання забруднена вода знову надходить на очисні споруди.

З усього різноманіття схем оборотного водопостачання гальванічних виробництв можна виділити чотири основні (рис. 1.5–1.8). В основу систематизації покладена принципова схема обробки промивних вод і відпрацьованих електролітів та їх подальшого використання в рамках замкнутої системи.

Перша схема передбачає спільне очищення суміші промивних вод і відпрацьованих електролітів з наступним поверненням у виробництво очищеної води. Схема 1.5 включає очисні споруди (ОС), на яких відбувається концентрування забруднень, що містяться в слабokonцентрованих промивних водах і сильноконцентрованих відпрацьованих електролітах. Знесолена вода використовується повторно у виробництві, а концентровані розсоли і елюати направляються на ОС-2, де відбувається їх знешкодження. Очищена вода скидається в каналізацію [88–95].

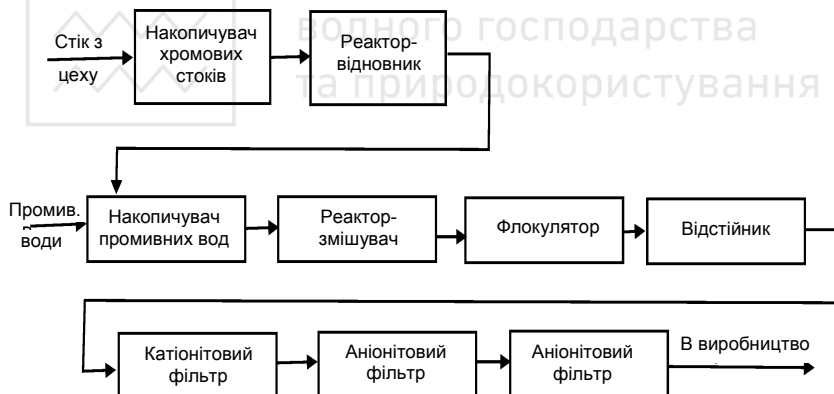
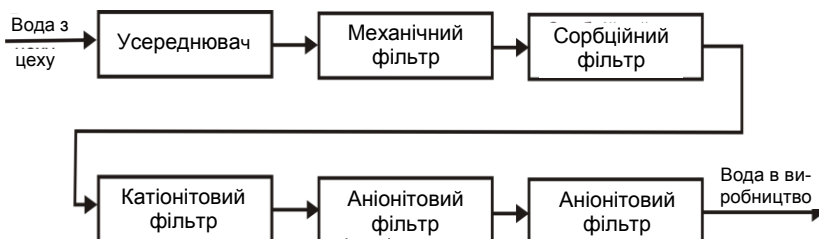


Рис. 1.5 – Схема очищення стічних та промивних вод

Також очищення може відбуватися у спосіб, схема якого наведена на рис. 1.6. Слабokonцентровані промислові води з гальванічного цеху збираються в усереднювач. З усереднювача вода подається на споруди попереднього очищення, що складаються з механічного і сорбційного фільтрів. Вода, що потім очищається, проходить послідовно катіонітовий і два аніонітові фільтри. Знесолена вода надходить у цех на промивання деталей. Промивні води від

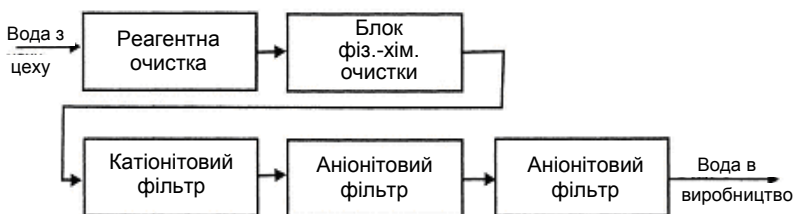


регенерації механічного і сорбційного фільтрів подаються на спори  
другого ступеня, де відбувається їх очищення. Сюди ж над-  
ходять елюати і промивні води з іонообмінних фільтрів [88].



**Рис. 1.6 – Схема очищення стічних вод  
з використанням двох аніонітових фільтрів**

При наявності у СВ  $\text{Cr(VI)}$  і при високих концентраціях забруднень у промивних водах очищення здійснюється за схемою, наведеною на рис. 1.7. Проводиться роздільне попереднє очищення хромовмістких СВ шляхом послідовного введення кислоти і бісульфату натрію, після чого їх змішують із промивними водами, піддають обробці вапном чи содою і відстоюють. Потім для знесолення СВ проходять послідовно через катіонітовий і два аніонітових фільтри. Елюати з іонообмінних фільтрів і відпрацьованих концентрованих електролітів обробляються окремо реагентним способом. Попереднє реагентне очищення дозволяє збільшити ступінь очищення від олій, ПАВ, органічних речовин, що дозволяє не допускати проникнення забруднень до водоспоживного устаткування і продовжити термін служби іонообмінних смол [89].

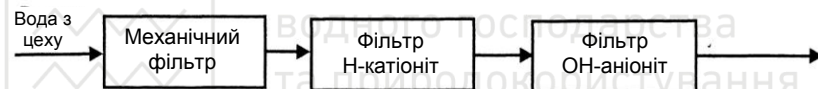


**Рис. 1.7 – Схема очищення стічних  
вод при високих концентраціях забруднень**



У [90] описана схема оборотного водопостачання гальванічного цеху, у якому вода надходить на реагентне очищення, далі проходить блок фізико-хімічного очищення, після чого піддається послідовному іонному обміну на катіонітовому і двох аніонітових фільтрах. Елюати з іонообмінних фільтрів обробляються окремо реагентним способом. У цикл промивання деталей повертається 80 % очищеної води. Підживлення системи виконується деіонізованою водою.

На одному з заводів Франції працює система повного обороту промивних вод, що містять ціаніди і Cr (VI) [91]. Очищення проводиться в такий спосіб. СВ усереднюють, відстоюють у збірному резервуарі, освітлюють на механічному фільтрі і піддають послідовно іонному обміну на катіонітовому і аніонітових фільтрах (рис. 1.8). Очищену воду повертають у виробництво. Елюати з катіонітового і першого аніонітового фільтрів відводяться й обробляються гідросульфідом натрію. Елюати з другого аніонообмінного фільтра обробляються сірчаною кислотою. Суміш оброблених елюатів відстоюється і скидається в каналізацію.



**Рис. 1.8 – Схема очищення стічних вод з послідовним використанням катіонітового та аніонітового фільтрів**

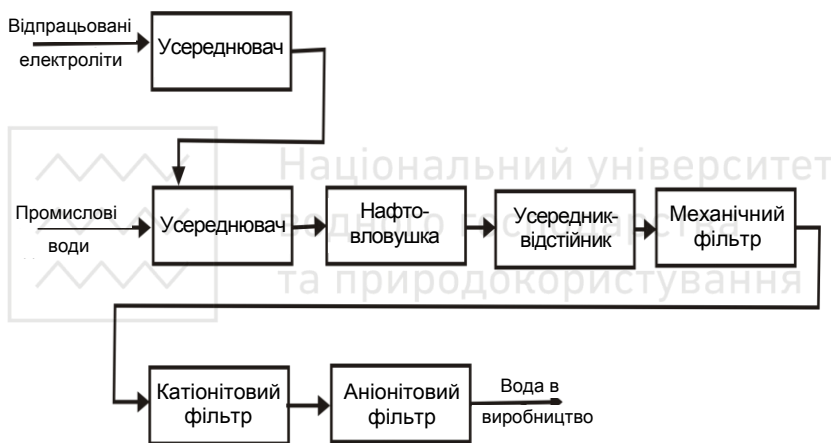
На ряді підприємств Німеччини в замкнутах циклах водопостачання працюють цілком автоматизовані установки продуктивністю 2,4 м<sup>3</sup>/год. Очищення на установці виконуються за наступною схемою. СВ із цеху надходять на двоетапний механічний фільтр, а потім послідовно на слабокислий макропористий Н-катіоніт і слаболужний макропористий ОН-аніоніт. Для знешкодження і нейтралізації регенераційних вод передбачений спеціальний бак. Отримувані в ньому гідроксиди металів відокремлюються на фільтрпресі [92].

У схемі з повторним використанням очищеної води в оборотному циклі продуктивністю 50 м<sup>3</sup>/год використовується автоматизована установка, що складається з таких елементів: двох фільтрів для глибокого механічного очищення, фільтра з активованим вугіллям, двох колонок із сильнокислотним катіонітом, двох колонок зі слаболужним аніонітом і однієї колонки із сильнооснов-



ним аніонітом. Розчини, що утворюються при регенерації іонітів, знешкоджуються за допомогою реагентів. Отримані осад знешкоджуються на фільтрпресах [96].

У [93] описана схема оборотного водопостачання з очищенням води на іонообмінних смолах при промиванні виробів після нікелювання, хромування, цинкування й анодування алюмінієвих профілів. Очищення виконується послідовно на катіонітових і аніонітових смолах. Регенерація розчину виконується кислотою для катіонітового фільтра і лугом для аніонітового. Для боротьби із забрудненнями смол хромом і ціаном один раз на місяць виконується відмивання бісульфітом натрію і гіпохлоритом.



**Рис. 1.9 – Схема очищення слабokonцентрованих стічних вод та відпрацьованих електролітів**

У випадку спільного очищення слабokonцентрованих промивних вод і відпрацьованих електролітів застосовується технологічна схема (рис. 1.9), відповідно до якої очищається змішаний стік від операцій травлення, знежирення, освітлення, декапірування, кадміювання, нікелювання, мідніння, цинкування, а також очищаються і відпрацьовані електроліти. Величина рН стоку 8–10 од. Очищення виконується в такий спосіб. Усереднені електроліти змішуються з промивними водами і надходять в усереднювач промивних вод. Усереднений загальний стік направляється в нафтовловушку, де відбувається затримка нафтопродуктів і олій. Нерозчинні речовини випадають в осад у відстійнику-усереднювачі. Після механічного



фільтра з кварцового піску СВ надходять на сильнокислий катіоніт у Н-формі типу КУ-2 і слаболужний аніоніт АН-31. Очищені води використовуються в замкнутому циклі для промивання деталей. Елюати скидаються в каналізацію [94].

Для очищення хромовмістких СВ із гальванічних виробництв запропоновано [95] використовувати дві іонообмінні колонки, заповнені відповідно сильнокислотним катіонітом і сильноосновним аніонітом. Регенерація аніоніту виконується розчином NaOH. Очищена вода повторно використовується у виробництві, а елюат від регенерації аніоніту пропускають через катіоніт і випаровують.

Очищення оборотних вод з метою концентрування солей важких металів, що містяться у СВ, поряд з іонним обміном використовується метод зворотного осмосу. На ОС-1 очищаються промивні води методом зворотного осмосу. Очищені води направляються у виробництво для повторного використання, а отримані при очищенні концентровані розчини подаються на ОС-2. Тут концентровані розчини, що містять нікель, мідь, цинк, кадмій, срібло, піддають електрохімічній обробці для виділення металів з розчину [97] чи доочищенню на іонообмінній установці з наступним концентруванням елюату методом зворотного осмосу [98].

Для очищення промивних вод на ОС-1 може використовуватися комбінований метод. На першому етапі СВ, що містять Cr (VI), піддаються електрохімічному очищенню в реакторах з розчинними сталевими анодами. Очищена електрохімічно, вода може містити легкорозчинні солі електролітів, що будуть накопичуватися в промивній воді. З метою виключення росту солевмісту в оборотній воді її на другому етапі піддають додатковому очищенню в електродіалізному апараті. На виході апарату вода не містить легкорозчинних солей. Концентровані розсоли знешкоджуються реагентним способом на ОС-2 або скидаються в каналізацію [99].

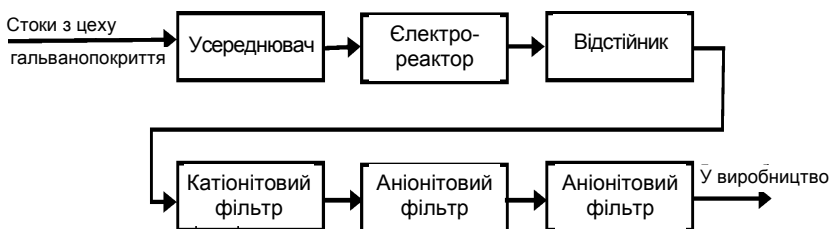


Рис. 1.10 – Схема доочищення методом іонного обміну



Для знесолення води, очищеної електрохімічним методом, може застосовуватись доочищення методом іонного обміну [100]. Елюати в цьому випадку знешкоджуються і скидаються в каналізацію, а очищена вода повертається у виробництво (див. рис. 1.10).

За даною схемою стоки очищаються за наступним способом. СВ із цеху гальванопокриттів збираються в усереднювач.

З усереднювача вода подається в електроореактор, де відбувається відновлення  $\text{Cr(VI)}$ , потім вода відстоюється і надходить на доочищення в іонообмінну установку, де вона послідовно проходить катіонітовий фільтр, а потім колонки зі слаболужним аніоном і сильнолужним аніоном. Очищена вода повертається у виробництво, а елюати знешкоджуються в електрокоагуляторі, після чого скидаються в каналізацію [101].

Інша схема передбачає роздільне очищення промивних вод і відпрацьованих електролітів з наступним поверненням у виробництво очищеної води. Схема також включає очисні споруди двох видів. На ОС-1 відбувається очищення забруднених промивних вод. На ОС-2 відбувається знешкодження концентрованих розчинів СВ. Після очищення концентровані стоки скидаються в каналізацію.

Очищення стоків гальванічних цехів КамАЗу відбувається з поділом потоків на слабоконцентровані промивні води і відпрацьовані концентровані електроліти. Промивні води після очищення повертаються у ванни промивання деталей, а відпрацьовані технологічні розчини після знешкодження скидаються в каналізацію.

Для знешкодження СВ гальванічних цехів КамАЗу застосовується установка фірми “OXY Effluent Control” (Англія) продуктивністю  $575 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Установка виконує обробку трьох рециркулюючих потоків промивної води:

А – ціановмісткі промивні води;

В – промивні води з вмістом шестивалентного хрому і металовмістких солей;

С – промивні води з вмістом кислот і лугів.

Промивні води з вмістом іонів  $\text{Cr}^{6+}$  і ціану обробляються роздільно методом обміну і рециркуляції. Кожний з потоків (А і В) направляється у відповідний прийомний резервуар, у якому встановлено два насоси (робочий і резервний). Цими насосами потоки перекачуються в піщані фільтри для видалення суспензованих твердих часток. Резервуар кожного фільтра по черзі автоматично ізолюється від потоку й очищається повітрям і протитечею чистої води.



Після проходження піщаних фільтрів потоки надходять у іонообмінні колонії. Іонообмінники встановлені парами – сильно-кислий катіонообмінник і сильнолужний аніонообмінник. Такий пристрій спрощує систему керування. Для кожного потоку передбачена лінія з двох пар іонообмінників. Одна пара виключена з лінії для регенерації як запасна. При підвищенні провідності обробленої води дається сигнал на автоматичне вмикання в лінію запасної пари і вимикання виснаженої пари для автоматичної регенерації. Завдяки такому пристрою установка може працювати безупинно. Стоки, що очищаються, направляються у ванну промивання.

Обробка кислотних і лужних стоків (потік С) проводиться за методом “керованої рециркуляції”, тобто рекуперується стільки ж води, як і в іонообмінниках, але з меншими експлуатаційними витратами.

СВ надходять на ділянку одно- і багаторазового промивання і після кислотної та лужної обробки спрямовуються на нейтралізацію, де автоматично регулюється рН до слаболужного середовища для осадження гідроксидів металів. Ці гідроксиди осаджуються перед обробкою у відстійниках. Очищений розчин знову повертається на ділянки промивання. Для підтримки рівня розчинених солей у резервуарах при промиванні додається трохи чистої води і така сама кількість води автоматично відбирається з рециркуляції.

Концентровані розчини виходять з цеху трьома потоками. Це відпрацьовані розчини: а) з вмістом ціану; б) кислотні і лужні; в) з вмістом хрому.

Ціановмісткі розчини надходять в один із двох комбінованих резервуарів для прийому і періодичної обробки ціанідів. Використання двох ємностей забезпечує час для хімічного розкладу ціану.

Хімічна обробка ціанідів полягає в окисненні їх хлором на хлористий ціан з наступним самовільним гідролізом на ціанат.

Відпрацьовані концентровані хромовмісткі розчини надходять у прийомний резервуар, звідки безупинно перекачуються в ємність для обробки. Знешкодження хромових стоків проводиться відновленням  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  бісульфітом натрію.

Після відновлення хроматів і розкладання ціанідів відпрацьовані технологічні розчини проходять етап осадження гідроксидів. У жужільному басейні виконується нейтралізація розчинів вапном чи лугом до слаболужного середовища. В лужному середовищі для попередньої обробки додається кислота. Подача нейтралізуючих реагентів виконується автоматично дозуючими насосами і клапанами.





На заключній стадії обробки всі потоки змішуються в баки для остаточної нейтралізації. Очищені стоки мають наступний склад (мг/л): Pb – 1,0, Zn – 2,0, Cu – 0,4, Ni – 1,0; Cr – 0,1, нафто-продукти – 10,0, Cr<sup>3+</sup> – 2,7, Sn – 0,2 при pH = 7,0...8,5 [1].

У [102] приводиться опис системи оборотного водопостачання гальванічного цеху з очищенням промивних вод на ОС-1 методом електрокоагуляції. Якість СВ, що надходять на споруди електрохімічного очищення, для забезпечення їх повторного використання для технологічних потреб без додаткового очищення повинна задовольняти наступним показникам: нікель – 10 мг/л, цинк – 15 мг/л, мідь – 7 мг/л, кадмій – 6 мг/л, хром – 100 мг/л.

Концентровані розчини, кількість яких складає 5 % від кількості промивних вод, очищують на ОС-2 реагентним способом.

На одному з заводів Франції працює оборотна схема водопостачання гальванічного цеху. Схема включає поділ СВ на два потоки та їх роздільне очищення. Перший потік включає хромовмісткі і кислі СВ у кількості 150 м<sup>3</sup>/год. Ця категорія СВ непридатна до рециркуляції. Їх очищують метабісульфітом натрію і скидають у каналізацію. Другий потік включає ціановмісткі і лужні СВ у кількості 30 м<sup>3</sup>/год. Для обробки другого потоку використовують двобатарейну іонітову установку з катіонообмінними мембранами. Перед подачею на іонітову установку СВ піддають механічному фільтруванню. Очищена вода подається на повторне використання у виробництво. Регенерація іонітових мембран здійснюється соляною кислотою. Кількість елюатів складає 60 м<sup>3</sup>. Елюати знешкоджуються разом з водами першого потоку і скидаються в каналізацію [103].

У Японії розроблена схема зворотного водопостачання гальванічного виробництва з роздільним очищенням ціановмістких, хромовмістких і кислотно-лужних СВ. Ціановмісткі СВ піддають очищенню на фільтрі з активованим вугіллям, а потім пропускають через фільтр з розчином сильнокислого катіоніту і слабоосновного аніоніту, а потім через фільтр з розчином сильноосновного аніоніту. Концентрація домішок в очищеній воді складає: загальні ціаніди – 0,05 мг/л; прості ціаніди – 0,05 мг/л; мідь – 0,01 мг/л; хлориди – 0,1 мг/л. Концентрації забруднень у вихідній воді: ціаніди загальні і прості – 30 і 20 мг/л; мідь – 20 мг/л; хлориди – 40 мг/л. Хромовмісткі СВ спочатку надходять на фільтр предочистки, а потім послідовно проходять через фільтри із сильнокислотним катіонітом і слабоосновним аніонітом. Концентрація домішок у неочи-



щених і очищених СВ: 10 і 0,05 мг/л, хром трьохвалентний – 2 і 0,05 мг/л; цинк – 20 і 0,01 мг/л; хлориди – 20 і 0,1 мг/л. Очищені ціан- і хромовмісткі води змішуються і використовуються у виробництві повторно. Очищення кислотно-лужних СВ включає в себе регулювання рН, коагуляцію, відстоювання, фільтрування через піщане завантаження і смолу. Концентрація домішок у неочищеній і очищеній воді: загальний хром – 1,2 і 0,05 мг/л, шестивалентний хром – 0,5 і 0,02 мг/л. Очищена вода відводиться в каналізацію [104].

Для очищення СВ, що містять прості і комплексні ціаніди з метою повторного використання у виробництві використовується технологічна схема з іонами. Концентровані СВ піддаються окисненню киснем повітря й електрохімічним способом [105].

Схема [111] передбачає очищення слабконцентрованих СВ із частковою рециркуляцією очищеної води. Для компенсації частини вод, що скидаються, у ній передбачене підживлення свіжою водою.

Така схема оборотного водопостачання працює на одному з заводів Англії. Очищення оборотних вод виконується хімічним методом. Особливість схеми полягає в тому, що для різних типів СВ передбачається роздільне очищення. Концентрація розчинених солей підтримується на визначеному рівні шляхом скидання частини оборотної води і підживлення оборотних промивних вод свіжою водою. Система автоматично забезпечує необхідне дозування реагентів, доводячи до мінімуму концентрацію розчинених солей, і запобігаючи потраплянню надлишку реагентів в оборотну воду. Для збільшення кількості повторно використовуваної води в схемі водоспоживання використовується багатоступеневе протитічне промивання. В обороті використовується 60–80 % очищеної води [106].

У закритій системі оборотного водопостачання для очищення води від IBM передбачається вапнування води. Ступінь видалення важких металів залежить від величини рН води, тому особливу увагу звертають на рівень рН [107].

У Польщі для очищення оборотних вод гальванічного виробництва використовується наступний спосіб. Хром- і ціановмісткі промивні води піддають роздільній обробці відповідно сульфідом і гіпохлоритом натрію. Потім очищені води змішують і подають на промивання деталей від кислот і лугів. Концентровані СВ, утворені зливанням відпрацьованих ванн, піддають також роздільній обробці сульфідом і гіпохлоритом натрію відповідно, потім змішують з кислотно-лужними водами і направляють суміш на відстоювання. Освітлені СВ із відстійника відводять у міську каналізацію [108].



Для очищення СВ від операцій нікелювання-хромування використовується наступна схема. СВ розділяють на нікель-, хромо-вмісткі та кислотно-лужні і піддають реагентному очищенню в автоматизованій установці безперервної дії. Нікельвмісткі СВ під-лужують, додають флокулянт і потім освітлюють; шлам надходить на безбарабаний вакуум-фільтр. СВ, що містять шестивалентний хром, обробляють бісульфітом (для відновлення Cr(VI) у Cr(III)), підлужують і просвітлюють. Шлам надходить на центрифугу для згущення. Очищені промивні води направляють у промивні ванни [109].

У [110] запропоновано обробляти кислі СВ, що містять IBM, гідроксидом кальцію з відповідним рН (11...12). Утворена суспензія, промивається, фільтрується, а осад, піддається поперед-ній обробці.

Промивна вода після очищення шляхом окислення і корек-тування рН повертається в цикл промивання.

Для очищення промивних вод гальванічних цехів методом електрокоагуляції в системі оборотного водопостачання характерно наступне. За умови повного видалення IBM з оборотної води відбувається поступове збільшення вмісту легкорозчинних солей і загальної мінералізації з 29 до 1182 мг/л. Питома електропровід-ність води при цьому збільшується з  $0,6 \cdot 10^{-3}$  до  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Вода такої якості без додаткового підживлення свіжою водою в технологічних операціях повторно використовуватися не може [111].

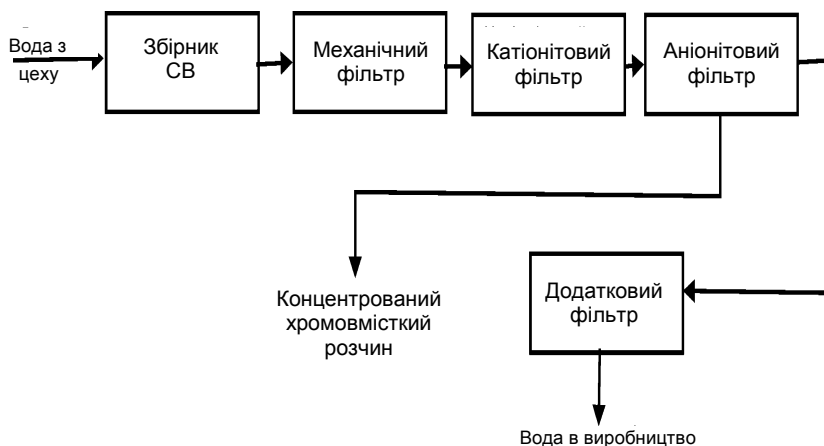
Очищення промивних вод гальванічних виробництв від IBM з поверненням їх у виробництво може здійснюватися електро-хімічним методом [48]. Промивні води з гальванічного цеху над-ходять в усереднювач. Після усереднення (3–5 годин) вода направ-ляється в електроореактор, де відбувається іонізація залізних анодів з виділенням двовалентного заліза, що відновлює Cr(VI) до Cr(III), а також насичення рідини бульбашками водню, що виділяється на катодах. Потім вода надходить у флотатор-освітлювач, куди дода-ють розчин лугу для підвищення рН до 9,8...10,2, необхідного для переходу IBM у гідроксиди. Поділ рідкої і твердої фаз відбувається у флотаторо-просвітлювачі, залишкова суміш затримується на фільтрі. Очищену від IBM воду з рН 9,8...10,2 подають в анодні ка-мери діафрагмового електролізера для нейтралізації. Частину води з розрахунку співвідношення витрат католіту й аноліту (1,2...1,6)/ (8,4...8,8) подають у катодні камери. В анодних камерах вода під-кислюється до рН 7,5...8,0 і повертається на повторне використання. У катодних камерах воду додатково підлужують до рН 11,5; після



чого лужний католіт надходить у флотатор-освітлювач для осадження IBM [44]. Концентрації забруднень у вихідній і очищеній воді складають (мг/л): нікель – 9–2 і 0,4–0,6; мідь – 10–18 і 0,5–1,8; хром – 16–22 і 0,1–0,3; цинк – 24–38 і 0,2–0,9. При очищенні води за наведеною схемою повторно використовується 84–88 % загальної витрати води. Нестача промивних вод компенсується підживленням свіжою водою. Витрата електроенергії в електро-реакторі й електролізері складає 0,8–1,4 і 1,2–2,0 квт·год/м<sup>3</sup> відповідно.

Очищення СВ гальванічних виробництв може здійснюватися в іонообмінній установці безперервної дії. Установа, крім іонообмінника, містить попередній механічний фільтр і вузол знешкодження осаду. Застосування установки в системі замкнутого водообороту дозволяє забезпечити незалежність водопостачання підприємства при дефіциті води. Якість очищеної води відповідає дистильованій. При замкнутому циклі заощаджується 95–98 % води [113].

На одному з заводів Англії для лінії гальванічної обробки плат змонтована установка оборотного водопостачання продуктивністю 10 м<sup>3</sup>/год. Установа складається з фільтра з активованим вугіллям і двох іонообмінних фільтрів змішаної дії. Регенерація іонітів виконується розчинами HCl і NaOH. Установа автоматизована. Свіжа вода використовується лише для промивання фільтрів і для підживлення оборотної системи водопостачання [114].



**Рис. 1.11 – Схема спільного очищення слабokonцентрованих промивних вод і відпрацьованих концентрованих електролітів**



У [115] досліджена можливість створення замкнутої системи промивання деталей після нанесення покриття електролітом ціаніду цинку. Спочатку промивні води обробляли на установці зворотного осмосу, у якій використовувалися рулонні елементи діаметром 100 мм, і у випарювальній установці. Фільтрат з установки зворотного осмосу використовували для першого промивання, дистилат випарювальної установки – для другого промивання. Концентрат направляли на упарювання і потім повертали в технічний цикл. Економія води складала 90 %.

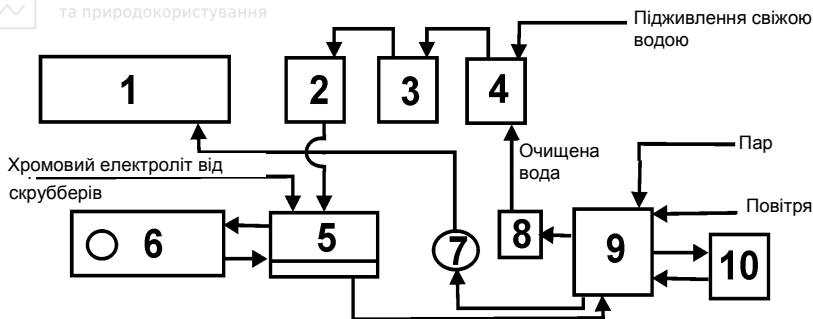
Схема (див. рис. 1.11) передбачає спільне очищення слабоконцентрованих промивних вод і відпрацьованих концентрованих електролітів, що містять один тип забруднень з наступним поверненням у виробництво очищеної води і концентрованих розчинів.

Відповідно до цієї схеми очищення хромовмістких СВ здійснюється наступним способом. СВ із цеху збираються в збірнику, після чого проходять попереднє очищення на механічному фільтрі типу КУ-2-8, а потім на двосекційному аніонітовому фільтрі АВ-17-8. Для одержання води більш високого ступеня чистоти застосовується додатковий фільтр ФСД. При такій схемі у виробництво повертаються сполуки хрому і промивна вода. У випадку низьких концентрацій хрому (в 10–30 разів нижче, ніж інші аніони) його виділення складне, тому елюати повторно не використовуються, а тільки знешкоджуються. Повторно використовується лише вода [94].

Фірма “Мадзуко Коче” (Японія) приступила до виготовлення іонообмінних установок, що дозволяють регенерувати хромову кислоту і воду з СВ процесу хромування. Установки дозволяють створити замкнутий цикл водопостачання гальванічного цеху. Показники до і після очищення води: рН – 3,4 і 7,5, електропровідність – 610 і 1,5  $\mu\text{Ом/см}$ . Вміст металу до очищення (мг/л): хром (VI) – 146, хром (III) – 28, цинк – 32; залізо – 28, після очищення аналітично не виявляються [116]. Хромові елюати мають рН нижче 0,5. Концентрація (мг/л) сполук хрому (VI) – 20,6, нікелю – 0,1, натрію – 140, сульфатів – 5, заліза – 0,1, хлоридів – 5 [116].

Фірмою “Advance Plating Co” (США) запропонована установка і технологічна схема регенерації Сг-вмістких СВ (рис. 1.12).

Установка регенерації підключена до лінії хромування, у якій після ванни хромування змонтовані послідовно три ванни промивання у вигляді каскаду. Перша і друга ванни мають повітряне перемішування, вода в третій ванні за допомогою насоса подається на деталі через сопла, здійснюючи струменеве промивання.



**Рис. 1.12 – Технологічна схема регенерації хромовмістких СВ на установці фірми “Advance Plating Co” (США):**

- 1 – ванна для хромування; 2, 3, 4 – каскадне промивання;  
5 – живильник промивних вод; 6 – іонообмінна установка;  
7 – нагромаджувач регенованого електроліту; 8 – вакуум-насос;  
9 – випарювач; 10 – бак холодної води**

Промивна вода, що містить хромовий електроліт, з першої ванни подається в двокамерний живильник. З першої камери насосом через фільтр стоки подаються на іонообмінне очищення. Колона містить катіонообмінну смолу MSO-1 виробництва фірми “Doro Chemical”. Після іонообмінного очищення промивна вода спрямовується в другу камеру живильника, а потім у випарювач. Під дією теплоносія – пари, пропущеної через скляні труби, у випарювачі відбувається розігрів розчину. Концентрований розчин подається у нагромаджувач, а потім у гальванічну ванну. Пари води конденсуються і вакуум-насосом подаються у вигляді дистильованої води у ванну промивання третього каскаду. Втрати води в процесі очищення заповнюються порцією свіжої води [1].

У цій схемі промивні води від операцій кадмування, цинкування, нікелювання очищують роздільно на локальних установках, що працюють за методом електродіалізу. Знесолена на установках вода використовується у виробництві повторно для промивання деталей після нанесення гальванопокриття. Концентровані розчини солей використовуються у виробництві для підготовки гальванічних ванн [99].

У [61] описана електродіалізна установка для видалення нікелю з промивних вод процесу нікелювання продуктивністю по нікелю 34 кг/добу. Концентрація нікелю в промивній воді 5–7 г/л. В апараті встановлено 40 пар мембран (міжмембранна відстань – 2 мм,



швидкість потоку – 3 см/с, максимальна напруга – 50 В, щільність струму – 1 А/дм<sup>2</sup>). Концентрат повертається в гальванічну ванну, очищена вода використовується в процесі промивання.

У [117] запропонована схема переробки нікельвмістких СВ гальванічного виробництва. В ній поєднуються іонний обмін з електродіалізом при поверненні у виробництво очищеної води і цінних компонентів. СВ із цеху проходять усереднювач, механічний фільтр, катіоніт КУ-2 у Н<sup>+</sup>- чи Na<sup>+</sup>-формі, сильноосновний аніоніт АВ-17 у ОН-формі і фільтр із катіонітом КУ-2 у Н-формі. Знесолена вода повертається у виробництво для підготовки і коректування електролітів нікелювання.

У [118] описана схема оборотного водопостачання з очищенням СВ зворотним осмосом та іонним обміном. Для збільшення кількості рециркуляційних вод оборотна система повинна включати системи протитечійного промивання, що дозволяє повернути у виробництво 90–95 % води; обов'язкове використання ванн уловлювання, що зменшує винос розчинів і забезпечує зменшення забруднення СВ. Очищення СВ від нікелю виконується на установці, у якій використовують проникні мембрани.

Вихідна вода повинна мати рН у межах 3–10 і температуру більшу 30 °С, не містити солей кальцію і магнію. Перед подачею води на установку обов'язкова попередня фільтрація. Для очищення хромовмістких СВ рекомендується застосування іонного обміну на аніоніті “Амберлит IRA-400”, що дозволяє регенерувати 64–96 кг Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1 м<sup>3</sup> аніоніту.

Для витягу з промивних вод міді, нікелю і цинку, а також хлоридів і сульфатів застосовується метод ультрафільтрації з використанням мембран типу “PSAL Milltpore” на целюлозній підкладці. Ці мембрани можуть експлуатуватися при рН 2,5...11, тиску до 9 кг/см<sup>2</sup> і температурі 35 °С при швидкості потоку рідини 167 см/с (Re = 2400). При очищенні нікельвмістких СВ (концентрація нікелю від 35 до 940 мг/л, перепад тиску – 4 кг/см<sup>2</sup>) коефіцієнт солевмісту дорівнює 0,84 при швидкості фільтрації – 1 м<sup>3</sup>/добу·м<sup>2</sup>. Встановлено, що ефект видалення сульфатів більш вагомий у порівнянні з хлоридами. Установка продуктивністю 50 м<sup>3</sup>/добу забезпечує повернення у виробництво 90 % оборотної води. Концентровані розчини солей повертаються у виробництво для підготовки технологічних ванн [119].

Для очищення промивних вод, що містять хром, використовується метод упарювання [120]. Очищення за даним методом





здійснюється в такий спосіб. СВ, що містили 5–10 г/л хромової кислоти, піддають упарюванню, що дозволяє сильно концентрувати ці розчини (до 240 г/л). Упарювання проводиться в дві стадії. На першій стадії пара має невеликий тиск (98 мм рт. ст.), температуру 60 °С, концентрацію 50 г/л; на другій стадії в апараті глибокого вакууму – температуру 75–50 °С, концентрацію до 240 г/л. Обігрів випарювальних апаратів виконується теплом відхідних промивних вод, що мають високу температуру. Оскільки промивні води містять спочатку значну кількість тривалентного хрому і заліза, то їх видаляють до упарювання шляхом обробки в колонії з катіонообмінною смолою. Сильно концентровані розчини (концентрація 240 г/л) вдруге використовуються у виробництві для підготовки технологічних ванн. Одночасно в оборотний цикл повертається очищена вода.

Оборотна система водопостачання гальванічного виробництва описана в [121]. Промивні води, що містять хромову кислоту, накачують у випарювач, де випаровують доти, поки концентрація хромової кислоти стане рівною концентрації кислоти в гальванічній ванні. Хромову кислоту використовують повторно для покриття деталей. Випарена вода конденсується і використовується повторно для промивання деталей.

У [122] наведена принципова технологічна схема і коротко описана робота установки для нанесення нікелевих і хромових гальванічних покриттів за безвідхідною технологією. СВ, що утворюються при каскадному промиванні сталевих виробів після нанесення гальванічних покриттів, піддають упарюванню при 100 °С. Випарений розчин повертається в гальванічні ванни, а воду, отриману в результаті конденсації пари, використовують для промивання деталей.

У м. Бриджпорт, штат Коннектикут (США) працює установка для регенерації іонів цінних металів (цинку, міді, кадмію) і СВ гальванічного виробництва. Для регенерації цинку використовується двоступенева випарювальна установка продуктивністю 1,15 м<sup>3</sup>/год, для регенерації міді – одноступенева продуктивністю 0,19 м<sup>3</sup>/год, для регенерації кадмію – одноступенева продуктивністю 0,38 м<sup>3</sup>/год. Спосіб дозволяє не тільки регенерувати цінні метали, але і створити цілком замкнуту, безстічну систему оборотного водопостачання [123].

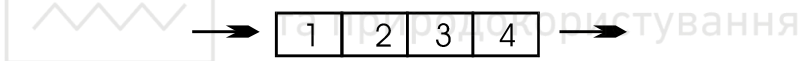
При виготовленні друкованих плат в теперішній час використовуються біля ста типових технологічних процесів, що включа-





ють підготовку поверхні, травлення, покриття, зняття резисту, промивку [128]. Всі технологічні процеси гальванічного виробництва і виробництва друкованих плат характеризуються використанням токсичних речовин, виділенням сполук, що призводять до забруднення навколишнього середовища. Так, лінія травлення друкованих плат продуктивністю  $14 \text{ м}^2/\text{год}$  страває 6–7 кг міді на годину, котра у вигляді солей виводиться з технологічного процесу. Наприклад, загальна кількість міді, яка іде у відходи тільки по ВАТ “Новатор” (м. Хмельницький) складала біля 4 т на рік, а по місту ця величина досягала 12 т на рік. Для знезаражування виведеного травильного розчину використовують, головним чином, реагентні методи, які дозволяють перевести розчинені у воді токсичні сполуки в нерозчинні осаді. Ці осаді в вигляді шламових відходів направляються у відвали або на захоронення [129]. Цей спосіб веде до забруднення навколишнього середовища. Тому необхідно освоювати такі процеси, які б забезпечили маловідходне виробництво.

Схема травлення друкованих плат (рис. 1.13) є класичним прикладом сучасного виробництва без відновлення властивостей розчину і веде до забруднення навколишнього середовища.

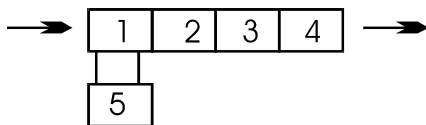


**Рис. 1.13 – Схема травлення друкованих плат без відновлення травильних розчинів:**

**1 – травильний модуль; 2 – модуль промивки холодною водою;  
3 – модуль промивки гарячою водою; 4 – модуль сушки**

Перспективним напрямком для зменшення кількості відпрацьованих розчинів є розробка систем їх регенерації.

На рис. 1.14 представлена схема травлення з відновленням властивостей розчину локальним способом.



**Рис. 1.14 – Схема травлення друкованих плат з відновленням травильних властивостей розчину:**

**1 – травильний модуль; 2 – модуль промивки холодною водою;  
3 – модуль промивки гарячою водою; 4 – модуль сушки; 5 – регенератор**



Для видалення міді і відновлення розчину використовується електрохімічний спосіб регенерації, котрий є одним із найбільш ефективних [130]. У процесі травлення друкованих плат і по мірі виснаження травильного розчину швидкість травлення різко падає, що створює умови для погіршення якості виробів. Це видно на графіку для мідноаміачного розчину (рис. 1.15).

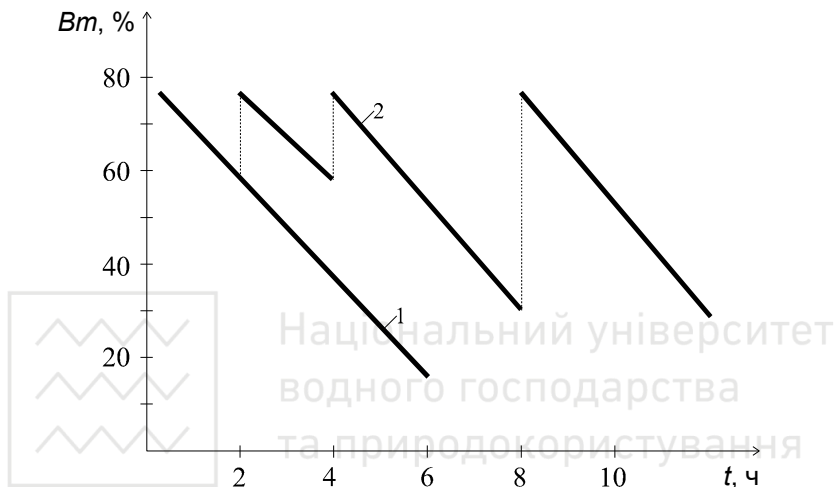


Рис. 1.15 – Залежність виходу по струму від часу електролізу:  
1 – до видалення осаду; 2 – після видалення осаду

Безперервна регенерація робочого розчину, паралельно з процесом травлення дозволяє забезпечити постійність процесу при однаковій швидкості травлення і, як наслідок, високу якість друкованих плат. Практичне використання електрохімічного способу регенерації травильних розчинів пов'язано з економічними питаннями. Виділена мідь повинна мати відповідну якість для використання її як вторинної сировини. Наприклад, на металургійних заводах або безпосередньо на заводах-виготовлювачах друкованих плат для забезпечення процесів металізації в гальванічних ваннах, литва тощо. Цей спосіб значно знижує витрати на хімікати для виготовлення розчинів, утилізації відходів. Крім того, вирішується проблема повернення міді в промислове виробництво.

За час протікання процесу електролізу, крім щільного осаду на поверхні катоду, починає з'являтися порошок, що призводить до погіршення характеристик процесу.



Оскільки катоди по чистоті практично не можуть бути ідеально оброблені, то через шорсткість поверхні з часом щільність осаду постійно знижується. У результаті на поверхні електроду з'являються зерна мідного порошку, які призводять до розвитку катодної поверхні і зниженню щільності струму. Цей процес сприяє збільшенню мікрощільностей струму в окремих точках поверхні, що веде до подальшого збільшення шорсткості і, як наслідок, утворенню порошку. Проведення робіт з очистки або електрополіровки електродів дає можливість поліпшити параметри процесів (вихід по струму і продуктивність). Після очистки електродів практично відновлюється початкове значення виходу по струму. При проведенні відновлення травильного розчину можливе його повторне використання, що дозволяє створювати замкнуті маловідходні схеми повторного водопостачання та різко зменшувати вплив на навколишнє середовище. Повне електрохімічне відновлення водного розчину в рециклі з процесом хімічної обробки дозволяє використовувати розчин практично необмежений час, що зменшує витрати хімікатів, кількість СВ і їх забрудненість, стабілізує швидкість обробки ДП, покращуючи якість виробів і продуктивність обладнання.

Проблема захисту навколишнього середовища при травленні ДП не обмежується тільки регенерацією травильних розчинів і видаленням стравленої міді. При проходженні заготовок плат по лінії відбувається винесення розчину платами і виникає необхідність їх промивки в різних середовищах теплою і холодною водою. Тому існує проблема з утилізацією промивних вод.

Враховуючи, що концентрація хімічних речовин в промивних водах нижча, ніж в травильних модулях, тут можливі різні варіанти зменшення впливу на зовнішнє середовище, а саме використання промивки:

- у дво- або трикаскадній ванні;
- з використанням ванни-збірника;
- з випарюванням води з ванн-збірників;
- водою з ванн-збірників, які пройшли обробку в регенераторах (наприклад, з використанням псевдозрідженого шару, іонообмінних смол або волокон, мембранної технології).

На практиці часто всі ці рекомендації з різних причин не виконуються. Так спеціалісти не співвідносять продуктивність установки регенерації до реальної концентрації речовин, хоча її необхідно враховувати, а також можливість використання отриманого продукту (міді).



Крім того, використання установок регенерації з існуючим обладнанням вимагає значних затрат, пов'язаних з переплануванням площі цеху, прив'язкою установок до діючого обладнання і їх обслуговування. Ретельне опрацювання схем регенерації, установок та інших питань вимагає додаткових витрат, але в даному випадку мета – “чиста вода” – виправдовує засоби.

Таким чином, для зменшення забруднення навколишнього середовища установками травлення друкованих плат, виділення міді в процесі регенерації у вигляді щільного шару і економії води при промивці необхідно:

- створення локальних систем регенерації травильних розчинів;
- проведення періодичного механічного очищення електродів регенератора;
- підбір економічно вигідної періодичності знімання мідного осаду;
- створення локальних систем концентрації промивних вод з подальшою регенерацією чи повторним використанням в системі підготовки розчинів.

Прикладом створення елемента системи може бути замкнений автоматичний процес травлення плат з виділенням щільних шарів міді та повторним використанням води в технологічному процесі. Таким елементом стала серійна лінія КМ-1, в якій були реалізовані автоматична подача відпрацьованого водного розчину в установку відновлення травильних властивостей і утилізація міді з подальшим використанням для забезпечення потреб підприємства.

Аналіз виробничої діяльності підприємств ряду галузей промисловості показав, що в цехах виготовлення ДП середньої потужності щорічно розчиняється 6–8 т міді і при цьому витрачається 50–70 т окиснювача (у перерахунку на шестиводне хлоридне залізо). Відпрацьовані водні травильні розчини, що містять значну кількість солей міді, заліза та інші хімікати, виводяться з технологічного процесу, підлягають нейтралізації і замінюються на свіжі.

Впровадження установок відновлення водних травильних розчинів дозволяє підприємствам виключити залпові скидання водних розчинів; усунути нейтралізацію і утилізацію відпрацьованих розчинів; скоротити на 80 % витрати хімікатів; видаляти стравлену з ДП мідь у вигляді монолітних катодних осадів з поверненням її у виробництво; стабілізувати швидкість травлення друкованих плат і підвищити продуктивність та якість обробки; поліпшити умови праці робітників; зменшити собівартість операцій травлення в 2–3 рази.



Установки відновлення водних розчинів можуть працювати в комплексі з травильними машинами різних типів та гальванічними лініями виробництва друкованих плат.

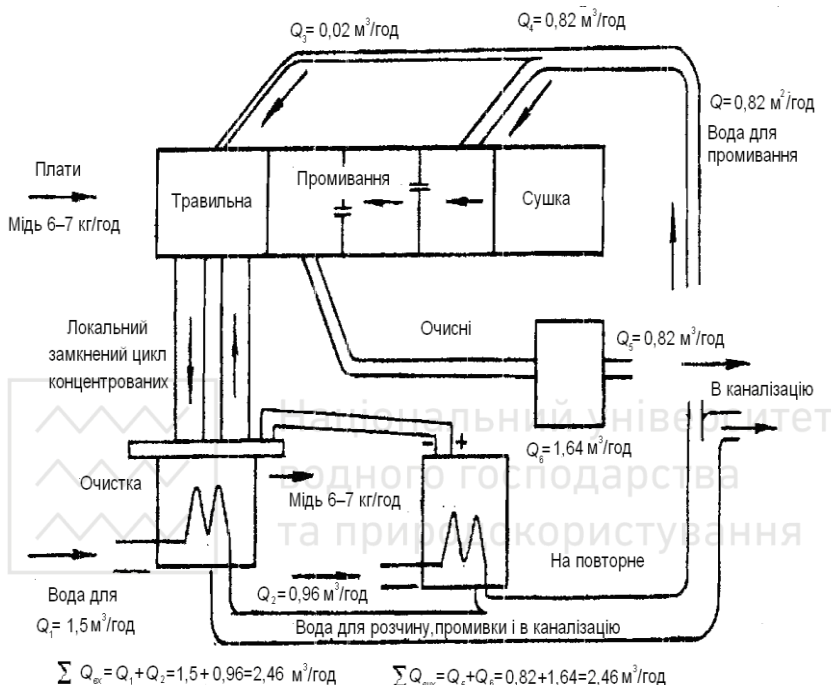


Рис. 1.16 – Схема лінії з відновленням водних травильних розчинів

Схема лінії для травлення друкованих плат з відновленням водних травильних розчинів зображена на рисунку 1.16. Лінія дає змогу різко зменшити скидання СВ в каналізацію (з 68 до  $0,82 \text{ м}^3/\text{год}$ ). Це дає можливість практично відмовитись від спрямування відпрацьованих розчинів на заводські очисні споруди [131].

Схема відновлення водного розчину дозволяє різко зменшити відходи травильного розчину та забруднення навколишнього середовища. Доопрацювання установок відновлення води дозволить створити схему повторного використання води в замкнутому маловідходному циклі. За такими схемами майбутнє.



## СТІЧНІ ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВ

### 2.1. Рідкі відходи автоматичних гальванічних ліній

Рідкі відходи АГЛ розрізняють за складом забруднень, режиму скидання, концентрації домішок.

За складом забруднень рідкі відходи поділяються на кислотнolужні та ті, що містять іони важких металів, фтор цiаністi та хромові домішки.

Основними компонентами забруднення рідких відходів АГЛ є високотоксичні цiаніди, катіони важких металів, органічні речовини природного і штучного походження.

Забруднення, у свою чергу, поділяються за їх дисперсним станом і відносяться до всіх чотирьох видів класифікації. Але за ступенем дисперсності академік Л.А. Кульський поділив їх на системи, які наведені в таблиці 2.1.

**Таблиця 2.1 – Класифікація забруднень у відпрацьованих стічних водах гальвановиробництв**

Системи			
гетерогенні		гомогенні	
Грубодисперсні домішки (емульсії)	Колоїди (високомолекулярні сполуки)	Молекули (гази і розчинені органічні речовини)	Іони (солі, кислоти, основи)
ІВМ, оливи, механічні домішки, мікроорганізми	ІВМ, блискоутворювачі, змочувачі, міздровий клей	ІВМ, блискоутворювачі, змочувачі, аміак, білок, вуглекислий газ, кар-	ІВМ, фосфати, нітрати, цiаніди, борати, амоній



		бонати	
--	--	--------	--

Як особливість слід зазначити, що ІВМ знаходяться у воді в різному ступені дисперсності залежно від їх концентрації та рН.

Класифікація забруднень і рідких відходів наведені, відповідно, в таблицях 2.1, 2.3, а ГДК речовин та орієнтовні обсяги рідких відходів – в таблицях 2.2 та 2.4.

**Таблиця 2.2 – ГДК речовин у рідких відходах АГЛ при скиданні їх у водойми і мережу побутової каналізації**

Забруднююча речовина	ГДК забруднюючих речовин у воді, мг/л			ГДК у водних об'єктах, мг/л	
	При скиданні у міську каналізацію	При скиданні у водойму господарсько-питного водокористування	При скиданні у водойму рибогосподарського користування	Господарсько-питного водокористування	Рибогосподарського водокористування
1	2	3	4	5	6
Залізо	0,5 – сірчанокисле, 5 – хлорне	5,2	–	0,5	–
Кадмій (Cd <sup>+2</sup> )	0,1	0,04	0,025	0,01	0,005
Калій-катіон	–	–	–	–	50,00
Кальцій-катіон	–	–	–	–	180,0
Магній-катіон	–	–	–	–	40,0
Миш'як (As <sup>+3</sup> )	0,1	0,2	0,2	0,05	0,05
Мідь	0,5 – хлориста, 0,2 – сірчанокисла	0,5	0,1	1,0	0,001
Натрій	–	–	–	–	120,0
Нікель	1,0 – сір-	0,5	0,1	0,1	0,001



	чанокис- лий, 0,1 – хло- ристий				
--	--	--	--	--	--

**Продовження таблиці 2.2**

1	2	3	4	5	6
Нітрати (по азоту)	–	–	–	10,0	9,1
Нітрити	–	–	–	–	0,08
Нафтопро- дукти	25,0	4,4	0,7	0,1–0,3	0,05
Роданіди	100	–	–	0,1	–
Ртуть (Hg <sup>2+</sup> )	0,005	0,005	–	0,005	–
Свинець (Pb <sup>2+</sup> )	0,1	0,44	0,42	0,1	0,1
Сульфо- нол НП-1	–	–	0,2	–	0,2
ОП-7	–	0,4	0,3	0,4	0,3
ОП-10	–	1,5	0,5	1,5	0,5
Фтор (F <sup>-</sup> )	–	–	–	1,5	0,05
Феноли	15	0,05	0,05	0,001	0,001
Хлориди	<i>За загальним солевмістом</i>			–	300
Сульфати				–	100
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	2,7	5,0	0,1	0,5	–
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	0,1	0,1	–	0,1	0,001
Ціаніди (CN <sup>-</sup> )	1,5	1,5	–	0,1	0,05
Цинк	1	6	0,06	1,0	0,01

**Таблиця 2.3 – Класифікація рідких відходів АГЛ**

Група рідких відходів	Основні технологічні процеси утворення рідких відходів	Склад забруднень
1	2	3
Кислотно- лужні, кислотні	Попереднє травлення, активація при підго- товці пластмас, попе- редня нейтралізація, нанесення покриття у кислих середовищах	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , блискоутворювачі, змочувачі, інгібітори
Лужні	Знежирення, лудіння в лужному середовищі	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , органічні розчинники, ПАР





Ціано- вмісткі	Електролітичне знежирення, ціаністе міднення, цинкування, кадміювання	$\text{CN}^-$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_4^+$ , блискоутворювачі
-------------------	--	--

**Продовження таблиці 2.3**

1	2	3
Хромо- вмісткі	Хромування, пасива- ція, травлення дета- лей зі сталі, мідних сплавів і алюмінію, оцинкованих, кадмі- йованих сталевих дета- лей, електрохімічне анодування алюміні- євих деталей, електро- полірування сталевих деталей	$\text{HCrO}_4^-$ , сполуки $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ й ін. металів; $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ba}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , блискостворювачі, змочувачі
Різні (фтор-, нітрит-, нікель- вмісткі)	Нейтралізація кисло- тою, фосфатування, нанесення покриттів із фторборатом і фтор- силікатом, нікелювання	$\text{F}^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{SiF}_6^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$

**Таблиця 2.4 – Обсяги рідких відходів гальванічного виробництва**

Гальванічний цех	Обсяг стічних вод, що скидаються, м <sup>3</sup> /год		
	ціановмісткі	хромовмісткі	кислотно-лужні
Великий	> 5,0	> 5,0	> 20,0
Середній	2,0–5,0	1,0–5,0	5,0–20,0
Малий	< 2,0	< 1,0	< 5,0

За режимом скидання рідкі відходи поділяють на постійно поступаючі та періодичні.

Промивні води утворюються при промиванні виробів у проточних ваннах після обробки їх в основних ваннах і у ваннах періодичної дії (відпрацьовані технологічні розчини, стоки від промивання фільтрів витяжної вентиляції і технологічного промивання устаткування). Основну кількість рідких відходів (90–95 %) складають постійно поступаючі промивні води.



За концентрацією забруднень рідкі відходи поділяються на слабоконцентровані (промивні води) і висококонцентровані (відпрацьовані концентровані електроліти). Слабоконцентровані рідкі відходи утворюються після промивання виробів у проточних ваннах. Концентрація забруднень у них залежить від обсягу, концентрації і в'язкості розчину електроліту, що захоплюється поверхнею оброблюваних деталей; шорсткості поверхні деталей та від інших факторів. При звичайній змінюваності води в проточній ванні концентрація забруднень у промивній воді складає 0,5–3,0 % від концентрації розчину технологічної ванни. Орієнтовний склад промивних вод АГЛ представлений у таблиці 2.5.

**Таблиця 2.5 – Склад промивних вод АГЛ**

Склад	Концентрація забруднень		
	ціановмісткі	хромовмісткі	кислотно-лужні
Зависла речовина	0,01–0,1	0,05–0,20	0,05–1,5
Сухий залишок	0,5–1,2	0,3–0,8	0,2–2,0
Хлориди	< 0,05	< 0,05	0,1–0,6
Сульфати	< 0,1	0,05–0,20	0,1–1,0
Важкі метали	0,005–0,080	0,05–0,10	0,01–0,2
Ціаніди	< 0,3	–	–
pH	7,5–9,0	2–6	2–12

До висококонцентрованих рідких відходів відносяться відпрацьовані технологічні розчини, розчини ванн уловлювання і т.п. Концентрації розчинених речовин у них, як правило, перевищують 100 г/л.

З урахуванням наступного вибору методів очищення води від IBM рідкі відходи доцільно класифікувати відповідно до даних, наведених в таблиці 2.6.

**Таблиця 2.6 – Класифікації домішок води по їх фазово-дисперсному стану і процеси, що використовуються для їх видалення**

Тип процесів	Система			
	гетерогенна і розміри частинок		гомогенна і розміри частинок	
	Група 1	Група 2	Група 3	Група 4
1	2	3	4	5



Процеси поділу речовин	Суспензії/суспензії, емульсії, мікроорганізми і планктон; $D_c = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}$ ; $D_c = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Колоїдні розчини, високомолекулярні сполуки і віруси; $D_c = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}$ ; $D_c = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^{-1}$	Молекулярні розчини/гази, розчинні органічні речовини; $D_c = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}$ ; $D_c = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^{-1}$	Іонні розчини/солі, кислоти, основи; $D_c = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}$ ; $D_c = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^{-1}$
	Механічний безреагентний поділ: – проціджування; – відстоювання; – центрофугування	Ультрафільтрація	Аерація	Гіперфільтрація

**Продовження таблиці 2.6**

1	2	3	4	5
Процеси поділу речовин	Флотація: – суспензій; – емульсій	Флотація колоїдів	Евапорація	Екстракція органічними розчинниками
	Електрофільтрація суспензій	Електрофорез і електроосмос	Екстракція органічними розчинниками	Екстракція органічними розчинниками
	Електроутримання мікроорганізмів		Пінна сепарація	Використання рухливості іонів в електричному полі
Процеси перетворення речовин	Адгезія на гідроксиді алюмінію і заліза	Адгезія на гідроксиді заліза і алюмінію	Адсорбція на активованому вугіллі	Перевід іонів у малодисоційовані з'єднання
	Адгезія на глинистих мінералах	Адгезія на глинистих мінералах	Асоціація молекул: – при поляризації в електричному полі; – при поляризації в магнітному полі	Перевід іонів у малорозчинні сполуки
	Адгезія на високодисперсних матеріалах	Коагуляція колоїдних домішок	Окиснення: – хлором; – озоном; – перманганатом	Окиснення і відновлення іонів з переходом у малорозчинні сполуки



Адгезія на зернистих матеріалах		Електроліз	Сепарація іонів при різному фазовому стані
Агрегація за допомогою флокулянтів	Агрегація за допомогою флокулянтів катіонного типу	Біохімічний розпад	Адсорбція на твердих сорбентах
Бактерицидний вплив на патогенні мікроорганізми і спори	Віруліцидний вплив		

Відпрацьовані концентровані електроліти, поділяються на:

- металовмісткі без комплексоутворення, що спрощує методи їх обробки;
- із комплексоутворювачем, що потребують застосування спеціальних методів руйнування комплексів;
- такі, що утримують органічні речовини, витяг або руйнування яких вимагає застосування специфічних методів.

Органічні речовини істотно впливають на вибір методів очищення промивних вод. Утворення комплексів металів у промивних водах не істотно впливає на вибір методів через їх низьку концентрацію і слабку стійкість.

Знешкодження слабконцентрованих і сильноконцентрованих ціановмістких вод вимагає у всіх випадках спеціального вирішення через їхню високу токсичність.

Хімічні розрахунки усередненого складу забруднень у рідких відходах виконується роздільно відповідно до роздільного виведення стоків і згідно з вимогами технології основного виробництва. Зазначені розрахунки можуть бути проведені як розрахунковим способом, так і за допомогою ЕОМ за відповідною програмою. Сукупність результатів розрахунків може бути основою для вибору й обґрунтування оптимальної принципової схеми при проектуванні очисних споруд.

Сумарна кількість хімікатів у рідких відходах визначається для груп лужних, кислих, ціан- і хромовмістких речовин, солей важких металів і органічних сполук.

Загальна кількість хімікату визначається підсумовуванням його окремих кількостей ( $M_1$ ) у промивних водах після кожної



ванни, у робочому розчині якої утримується даний хімікат. Зазначені складові  $M_1$  визначаються за формулою:

$$M_1 = q_{\text{вд}} C_0 S T, \quad (2.1)$$

де  $q_{\text{вд}}$  – кількість розчину, що виноситься з 1 м<sup>2</sup> поверхні деталей, л/м<sup>2</sup>;

$C_0$  – концентрація даного хімікату в основній ванні, г/л;

$S$  – погодинна програма поверхні деталей, що покривається, м<sup>2</sup>/год;

$T$  – кількість годин роботи ванни протягом доби, год.

Добова кількість забруднень у промивних водах, що надходять на очищення, підсумовується із середньодобовою кількістю цих забруднень, що надходять з відпрацьованими технологічними розчинами.

Концентрація хімікатів, може бути визначена шляхом підсумовування значень концентрацій ( $C_{\text{cm}}$ ) даного хімікату в стоках після кожної операції. Ці доданки можуть бути визначені за формулами (г/л):

– для одноступеневого промивання:

$$C_{\text{cm}} = 3_0 / K, \quad (2.2)$$

– для багатоступеневого прямотечійного промивання:

$$C_{\text{пд}}^N = \frac{C_0}{N \sqrt[N]{K}}, \quad (2.3)$$

– для багатоступеневого протитечійного промивання:

$$C_{\text{пд}}^N = \frac{C_0}{N \sqrt[N]{K}}, \quad (2.4)$$

де  $3_0$  – концентрація кожного компонента в технологічній ванні, г/л;

$K$  – критерій промивання;

$N$  – число промивних ванн багатоступеневого промивання.

Обов'язковою вимогою до очищення стічних вод гальванічних виробництв є їх повне знешкодження з метою охорони водойм від забруднення.



Для цього керуються такими документами: “Правила охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами”, “Правила прийому промислових стічних вод в городську каналізацію”, “СНиП 2.04.03–85. Канализация. Внешние сети и сооружения”.

Після знешкодження стічні води, як правило, спрямовуються в мережу побутової каналізації або водойму. Гранично-допустимі концентрації речовин, що найбільш часто зустрічаються в очищених стічних водах при скиданні їх у водний об’єкт або мережу побутової каналізації наведені в таблиці 2.2.

При повторному використанні очищеної води для різних цілей (гідрофільтри фарбувальних камер, загартування деталей, охолодження печей тощо) варто керуватися вимогами до якості води для цих операцій.

Вибір технологічних прийомів видалення домішок з води визначається фізико-хімічними властивостями самих домішок, у першу чергу їх фазово-дисперсним станом.

Відповідно до класифікації рідкі висококонцентровані відходи обробляються окремо або у вигляді з’єднання в суміші зі слабоконцентрованими. Разом з тим перші повинні дозуватися постійними порціями з метою запобігання різкого коливання концентрацій забруднень.

Видалення на очисних спорудах здійснюється, як мінімум, у два етапи. На першому етапі видаляються домішки, схильні до фазово-дисперсних перетворень при концентруванні, зміні фізико-хімічних властивостей розчину (рН, температури тощо), на другому – не схильні до перетворень при таких змінах (хроморозчинні солі). У рідких відходах АГЛ схильні до перетворень такі домішки: ІВМ, аміак, солі кальцію і магнію, карбонати. Ці домішки за рахунок зміни рН або інших факторів доцільно перевести в малорозчинний стан, а потім виділити з рідини за одним із методів поділу речовин першої групи (див. табл. 2.6). Застосування чистих методів поділу для таких домішок призводять до неефективної роботи апаратів через їх перетворення при концентруванні. Наприклад, гіперфільтраційне очищення води від ІВМ.

Такий підхід характерний як для очищення однокомпонентних, так і для багатокомпонентних систем. Однак для останніх варто враховувати взаємодію компонентів між собою і елементами апаратів для очищення. Наприклад, при застосуванні іонного обміну або електролізу для видалення солей металів з води варто



пам'ятати про отруєння смол або мембран органічними добавками (змочувачі, блискоутворювачі), що є можливим для окремих категорій рідких відходів або їх сумішей. Аналогічний аналіз повинен проводитися за всіма компонентами.

У таблиці 2.7 наведені основні методи, що застосовуються для очищення рідких відходів АГЛ, область їх застосування, переваги і недоліки. Доцільність вибору того або іншого методу та схеми очищення СВ гальванічних цехів залежить від складу, концентрації, режиму надходжень, обсягу стоків, медико-біологічних і технологічних вимог до очищеної води, необхідності та можливості регенерації, утилізації і повторного її використання, цінних компонентів. Крім того, вибір методу і схеми очищення повинен виконуватись з урахуванням техніко-економічних показників за різними варіантами. При цьому необхідно враховувати:

- можливість блокування споруд з основним виробництвом або виділення станції очищення в самостійну споруду;
- можливість одержання замовником необхідних реагентів і устаткування, споруд, електроенергії, наявність площі для очисних споруд;
- можливість повторного використання очищеної води;
- місце випуску очищених вод;
- додаткові вимоги місцевих органів державного нагляду.

**Таблиця 2.7 – Методи застосовувані для очищення рідких відходів АГЛ**

Метод	Область застосування	Перевага	Недолік
1	2	3	4
Знешкодження “активним” хлором (гіпохлорит натрію і кальцію, хлорне вапно і рідкий хлор)	Для знешкодження стоків різних обсягів з різною концентрацією ціанідів	1. Знешкодження до ГДК. 2. Простий в експлуатації	1. Не забезпечує повернення води у виробництво через підвищення солевмісту. 2. Потрібно значне реагентне господарство і площі. 3. Висока витрата реагентів
Знешкодження солями заліза	Для знешкодження відпрацьованих розчинів, електrolітів, ціано-	1. Відсутність дефіцитних реагентів. 2. Простота обслуговування в	1. Ефект очищення не досягає ГДК, потрібна доочищення іншими методами. 2. Велика кількість



	вмістких шламів	порівнянні зі знешкодженням активним хлором	осаду і складність його знешкодження. 3. Час очищення. 4. Суворі підтримка pH
Знешкодження перманганатом калію	Для знешкод- ження незнач- них кількостей стоків і для знешкодження відпрацьованих електролітів	1. Досягається високий ступінь очищення при будь-яких кон- центраціях ціані- дів. 2. Очищена вода може використо- вуватися у виробництві. 3. Незначна кількість осаду	1. Висока вартість реагентів. 2. Необхідність пов- ного видалення $MnO_2$ з води в зв'язку з його токсичністю

**Продовження таблиці 2.7**

1	2	3	4
Знешкодження перекисом водню	Для невеликих обсягів з кон- центрацією ціанідів до 100 мг/л	1. Очищення до ГДК. 2. Відсутність сторонніх іонів. 3. Простота використання. 4. Немає токсин- них хлорціанідів. 5. Висока окисна здатність перекису водню	1. Складність збере- ження реагенту. 2. Введення каталізатора (мідного купоросу)
Знешкодження озоном	Для великих обсягів стоків з концентра- цією ціанідів до 100 мг/л	1. Очищення до ГДК. 2. Висока окисна здатність озону. 3. Використання очищеної води в обороті. 4. Високий сту- пінь очищення стоків від простих і комплексних ціанідів і від ор- ганічних речовин.	1. Громіздкість устаткування. 2. Введення каталі- затора (іонів металів). 3. Необхідність перемішування
Виморожування	Для знешкод- ження стоків з високою	Повне окис- нення ціанідів	Громіздкість устаткування





	концентрацією ціанідів		
Випарювання	Для знешкодження стоків з високою концентрацією ціанідів	Повне окиснення ціанідів	Громіздкість устаткування
Метод електролітичного окиснення	Для знешкодження стоків з середнім вмістом ціанідів	1. Простий в експлуатації. 2. Не вимагає дефіцитних реагентів. 3. Простота в керуванні процесом	1. Вимагає додаткового устаткування 2. Ефект очищення не досягає ГДК, потрібне доочищення іншими методами

**Продовження таблиці 2.7**

1	2	3	4
Метод кислотного розщеплення з каталітичним випалом	Для знешкодження стоків з високим і середнім вмістом ціанідів	Можлива також нейтралізація ціанідів термічного виробництва	1. Громіздкість устаткування. 2. Необхідність поглинання лугом залишкових ціанідів з наступним розщепленням іншими методами. 3. Необхідність ретельної герметизації устаткування
Іонообмінне очищення	Для знешкодження стоків з низьким вмістом ціанідів	Ступінь очищення дозволяє регенерувати промивні води і повторно використовувати їх у циклі промивання	1. Висока вартість іонообмінних смол. 2. Потрібна герметизація устаткування при нейтралізації елюатів
Електрокоагуляція	Для знешкодження ціаністих стоків з погодинною витратою до 100 м <sup>3</sup> /год і концентрацією	1. Очищення до ГДК. 2. Очищена вода використовується в обороті. 3. Виключена витрата	1. Подвійне пропущення стоку через електрокоагулятор. 2. Неможливість очищення концентрованих стоків без їх розбавлення.



	ціанідів до 150 мг/л	реагентів. 4. Незначні площі під обладнання	3. Пасивація анодів
<b>Хромовмісткі рідкі відходи</b>			
Знешкодження сульфідними сполуками (сульфіт натрію, бісульфіт натрію, піро-сульфіт натрію, гідросульфід натрію)	Для різних обсягів стоків з різною концентрацією	1. Очищення до ГДК. 2. Простота в експлуатації	1. Значні витрати реагентів. 2. Внесення у воду, що очищається, додаткових забруднень. Втрата сполук хрому. Не забезпечує повернення води в оборот через підвищення солевмісту

**Продовження таблиці 2.7**

1	2	3	4
Знешкодження залізним купоросом	Для знешкодження незначних обсягів стоків з різною концентрацією	1. Очищення до ГДК. 2. Висока швидкість відновлення Cr (VI) до Cr (III)	1. Споживання великого надлишку реагентів. 2. Велика кількість осадів і складність його зневоднення. 3. Окиснення Fe (II) до Fe (III) при зберіганні на складі
Знешкодження перекисом водню	Для знешкодження висококонцентрованих стоків	1. Очищення до ГДК. 2. Простота дозування H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 3. Можливість використання очищеної води в обороті. 4. Відсутність збільшення загального солевмісту	1. Складність збереження H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 2. Висока вартість H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Метод Лансі	Для зменшення концентрації хромовмістких стоків	Порівняно простий метод нейтралізації і не потребує спеціальних пристроїв	Неможливість регенерації Cr (VI)
Електро-хіміч-	Для очищення	1. Можливість	1. Необхідність до-



ний метод	хромових стоків з концентрацією 100–1000 мг/л Cr (VI)	очищення до $\leq 1$ мг/л. 2. Вихід по струму $\sim 100$ %	даткового устаткування і додаткових енерговитрат. 2. Можлива пасивація електродів
Біохімічний метод	Для очищення суміші хромовмістких і побутових стоків з концентрацією Cr (VI) до 200 мг/л	1. Ефект очищення досягає до 100 %. 2. Низька витрата електроенергії. 3. Устаткування не вимагає спеціального хімічного захисту. 4. Простота експлуатації	1. Підтримка визначеної температури. 2. Неможливість регенерації хрому. 3. Підтримка концентрації хрому і біомаси у визначених межах. 4. Необхідність застосування дефіцитних реагентів (соди, бісульфату)

**Продовження таблиці 2.7**

1	2	3	4
<b>Кислотно-лужні та інші рідкі відходи</b>			
Реагентний метод	Для знешкодження стоків різних обсягів з різною концентрацією забруднень	1. Очищення до ГДК. 2. Можливість очищення окремих стоків і їхньої суміші. 3. Процес легко автоматизується. 4. Стабільність процесу очищення	1. Неможливість використання води в обороті через підвищений солеміст. 2. Великі площі під шлаковикиди. 3. Неможливість витягу з шламу осаду металів. 4. Складність в експлуатації
Електродіаліз	Застосовується як локальне очищення стоків від окремих видів гальванопокрив. Кількість стоків залежить від продуктивності електродіалізатора	1. Очищення до ГДК. 2. Повернення очищеної води і регенованих речовин у виробництво. 3. Установки малогабаритні і прості у керуванні	1. Значні витрати електроенергії. 2. Необхідне очищення стоків від механічних і органічних забруднень перед подачею в електродіалізатор
Електрокоагуляція	Для знешкодження хромових стоків з погодинною витратою до 100 м <sup>3</sup> /год і концентрації	1. Очищення до ГДК. 2. Очищена вода використовується в обороті. 3. Виключення витрат реагентів.	1. Значна витрата металу на розчинні аноди. 2. Пасивація анодів. 3. Неможливість очищення концентрованих стоків без



	ю хрому до 200 м <sup>3</sup> /л	4. Незначні площі під устаткування	їхнього розведення
Зворотний осмос і ультрафільтрація	Рекомендується застосувати у виді локальних очищень стоків від окремих видів гальванічних покриттів з різною концентрацією забруднень	1. Очищення до ГДК. 2. Повернення води в оборот. 3. Регенерація розчинених речовин. 4. Незначна витрата електроенергії. 5. Компактність і простота експлуатації, легко автоматизувати	1. Наявність концентраційної поліризації. 2. Нестійкість ацетатцеллюлозних мембран в агресивних середовищах. 3. Вихід з ладу мембран за рахунок закупорювання пор осадом після концентрування

**Продовження таблиці 2.7**

1	2	3	4
Іонний обмін	Для очищення стоків з погодинною витратою до 500 м <sup>3</sup> /год і концентрацією до 400 мг/л. Для очищення хромових електролітів від шкідливих домішок. Може застосовуватися для усіх видів стоків у т. ч. утримуючих ІВМ при роздільному або спільному їх виводу	Очищення до ГДК. Повернення очищеної води у виробництво. Можливість очищення змішаних стоків. Можливість селективного виділення речовин з води	1. Попереднє очищення води, що надходить на іонообмінні колони, від механічних домішок, олій, жирів, лаків, органічних домішок, розчинників і т.п. 2. Високі вимоги до герметичності устаткування. 3. Утворення елюатів, що вимагають додаткового їхнього знешкодження. 4. Дефіцитність іонообмінних смол

Наведені в таблицях дані можуть допомогти класифікувати методи, що застосовуються для очистки стічних вод, оцінити переваги та недоліки існуючих схем та вибрати найкращі сучасні способи, які не приводять до забруднення навколишнього середовища.

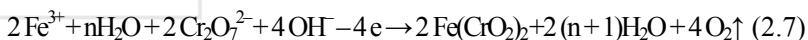
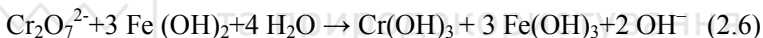
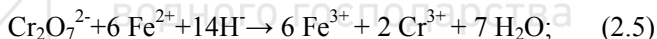


## 2.2. Технологічні води гальванічних виробництв

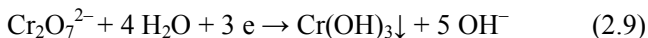
Для очищення промислових СВ і переробки деяких видів відпрацьованих концентрованих розчинів застосовуються і досліджуються такі електрохімічні методи:

- електровідновлення з використанням розчинних сталевих анодів для очищення промивних СВ, що містять з'єднання Cr(VI) і інших IBM;
- електрохімічного відновлення іонів Cr(VI); із застосуванням нерозчинних анодів;
- електрохімічного окиснення ціанідів;
- електродіалізу для очищення промислових вод і регенерації відпрацьованих електролітів.

Сутність методу електровідновлення з використанням розчинних сталевих анодів полягає у відновленні Cr(VI) іонами Fe(II), що утворюються в процесі електролітичного розчинення залізних анодів і випадання осаду  $[\text{Fe}(\text{CrO}_2)_3]$ :

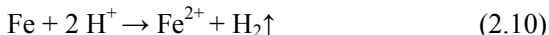


Додатково відбуваються катодні електрохімічні процеси відновлення Cr(VI):



При електролізі розчин підлужується, що сприяє коагуляції пухких пластівців  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  з розгорнутої сорбційної поверхні, що сприяє осадженню IBM [6; 33].

На катоді утворюється газоподібний водень:



Осад характеризується пухкою пластівчастою структурою і високою вологістю. Кількість осаду залежить від вихідної концентрації Cr(VI) та іонів інших металів і складає 2–7 % від обсягу стоку, що очищається [34].

Оптимальне середовище обробки СВ має  $\text{pH} \approx 3$ , тому що при таких значеннях pH розчини мають найбільшу електропро-



відність. Зі зміною електропровідності розчину змінюється величина сили струму, що впливає на електролітичне розчинення заліза. Досліди показали: чим менша величина рН розчину, тим менша витрата струму, необхідного для знешкодження Cr-утримуючих СВ. Однак рН оброблюваної води підвищується залежно від співвідношення концентрацій у СВ Cr(VI)-іонів і IBM. Для забезпечення величини рН осадження гідроксидів Cr(III), Fe(II) і Fe(III), Ni(II) і Cu(II) використовують ефект підвищення рН рідини в процесі електрообробки і введення підлужуючих реагентів [35]. При цьому слід зазначити, що для досягнення оптимальних величин рН потрібна витрата струму значно більша, ніж для виділення заліза (FeII) з метою відновлення хрому. Це призводить до того, що електроореактори працюють з надлишковою витратою металу електродів (Fe(II) / Cr(VI)  $\approx$  6:1). При цьому кількість гідроксидного осаду зростає в 2–3 рази і досягає 10–15 % від обсягу оброблюваної води.

Необхідний час контакту розчину з електродами – від декількох десятків секунд до двох хвилин. Щільність струму на аноді – 0,6...1,5 А/дм<sup>2</sup> [33].

Для знешкодження 1г Cr(VI) відповідно до рівняння (2.1) потрібно 3,22 г Fe<sup>2+</sup>. За законом Фарадея для переходу в розчин 55,85 г заліза (у вигляді Fe<sup>2+</sup>-іонів) потрібно 2·26,8 = 53,6 А·год. Для розчинення 1 г металевого заліза теоретично потрібно пропустити через СВ 0,95 А·год (53,6/55,85), а для розчинення 3,22 г заліза, яке потрібно для знешкодження 1 г Cr(VI) – 3,22·0,96 = 3,0 А·год [1].

Теоретична витрата заліза і струму для обробки 1 м<sup>3</sup> СВ із різними концентраціями Cr(VI) наводиться в таблиці 2.8.

**Таблиця 2.8 – Теоретична витрата заліза і струму**

Концентрація Cr(VI), г/м <sup>3</sup>	Теоретична витрата заліза, г/м <sup>3</sup>	Теоретична витрата струму, А·год/м <sup>3</sup>
10	32,2	30,9
20	64,4	61,8
30	96,6	92,7
40	128,8	123,6
50	161	154,5
75	241,5	231,7
100	322	309
140	483	473,5
200	644	618



Даним методом досягається 100 % видалення Cr(VI) у межах вмісту його у вихідній воді до 150 мг/л, тому що збільшення концентрації викликає зростання питомої витрати металу, електроенергії, часу обробки, а також може викликати пасивацію сталевих електродів, внаслідок чого погіршується їх електролітичне розчинення і знижується вихід по струму [6; 36].

Для запобігання пасивації було запропоноване використання анодів з міді чи її сплавів або додавання у СВ деякого надлишку NaCl [6; 37]. Депасивація електродів може виконуватися механічним та хімічним способами, а також із застосуванням електричного струму [33; 39; 40].

Електроди, як правило, виготовляються з низьковуглецевої сталі, але з метою підвищення водоочищення і виділення твердої фази гідроксидів можливе застосування залізоалюмінієвих електродів [40; 41]. Принципова схема очищення включає електролізер зі сталевими анодами, оснащений витяжною вентиляцією, ємності чи апарати для коректування рН, а також апарати для доочищення води.

Електрообробка рідини здійснюється в пластинчастих електролізерах вертикального виконання (знизу вгору) з підведенням розчину, що очищається.

Відстань між електродами складає 6–12 мм; товщина електродів – 3–8 мм; співвідношення анодної і катодної площ – 1:1; швидкість води в міжелектродному просторі – 1–2 м/хв.

В останні роки запропоновано кілька конструкцій електролізерів із засипними анодами (ЭКЗА) з відходів металообробки [42].

У [43] запропоновано метод очищення стоків, що містять IBM, у колонних електролізерах, що мають циліндричну форму. У нижній частині електролізера розміщені розчинні електроди. Міжелектродний проміжок наповнений чистим електролітом для утворення в ньому електрогенерованого коагулянту. Результати досліджень залежності концентрації шкідливих домішок від режимів роботи електролізера колонного типу наведені в таблиці 2.9.

**Таблиця 2.9 – Результати застосування методу очищення гальваностоків у колонному електролізері**

Концентрація компонента, що видаляється, мг/л	Тривалість обробки, хв	Щільність струму на електродах, А/см <sup>2</sup>	Залишковий вміст важких металів, мг/л
300	3	0,015	30



Концентрація компонента, що видаляється, мг/л	Тривалість обробки, хв	Щільність струму на електродах, А/см <sup>2</sup>	Залишковий вміст важких металів, мг/л
300	5	0,015	1,2
300	10	0,015	середовища
300	3	0,030	21,5
300	5	0,030	0,55
300	10	0,030	середовища
200	3	0,015	44
200	5	0,015	2,2
200	10	0,015	0,2
200	3	0,030	36
200	5	0,030	1,7
200	10	0,030	середовища

Для коректування рН до нормативних значень може бути проведена електрообробка в діафрагмовому електролізері [44].

Видалення осаду, гідроксидів здійснюється у відстійниках, флотаторах-відстійниках, флотаторах-просвітлювачах, фільтрах-відстійниках [36; 44; 45; 46].

Для зменшення обсягу осаду у відновлену рідину дозують розчин поліакриламід у кількості 30 мг/л [35].

Доочищення рідини виконується на піщаних [46] пінополістирольних [44] фільтрах, електрофлотаторах [36], знесоленням на іонообмінних фільтрах [47].

У [48] наведена технологічна схема очищення промивної води гальванічних виробництв від IBM з електрохімічної нейтралізації очищеної води.

Особливістю схеми є змішування всіх категорій промивних вод за винятком ціанутримуючих. Це дозволить у більшості випадків запобігти пасивації залізних анодів, викликаній присутністю шестивалентного хрому.

При цьому концентрація Cr(VI) стосовно загального солемісту знаходиться в межах значень, що рекомендуються (табл. 2.10).

**Таблиця 2.10 – Допустимі концентрації хрому (VI), що надходять на очищення, залежно від загального солемісту води**

Загальний солеміст, мг/л	80–150	150–200	200–300	300–400	400–500	500–700	700–900	900–1200	1200–1500
--------------------------	--------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	----------	-----------





Загальний солевміст, мг/л	80– 150	150– 200	200– 300	300– 400	400– 500	500– 700	700– 900	900– 1200	1200– 1500
Допустима концентрація хрому (VI), мг/л	5	10	20	30	40	50	60	70	90

Промивну воду з гальванічного цеху подають в усереднювач, у якому за 3–5 год забезпечується стабільність її електропровідності і концентрації IBM.

Потім за допомогою насосів воду направляють у електрореактор, у якому під дією постійного електричного струму відбувається іонізація залізних анодів з виділенням  $\text{Fe}^{2+}$ , що відновлюють Cr(VI) до Cr(III), а також насичення рідини дрібними бульбашками водню, що виділяються на катодах.

Для інтенсифікації процесу флотації застосовані електрореактори з “газовим шаром”, що дозволило підвищити ефект флотації по гідроксидах до 70–90 %. При цьому одночасно з води видаляються ПАР, барвники і нафтопродукти.

У камеру “газового шару” дозують розчин лугу для підвищення рН води до 9,8–10,2, необхідного для переведу IBM у гідроксильні сполуки.

Поділ твердої і рідкої фаз у флотаторі-просвітлювачі проводять осадженням пластівців гідроксидів і їх флотацією електролітичним воднем, що утвориться. Залишкову суспензію, не видалену у флотаторі-просвітлювачі, затримують на фільтрі.

Очищену від IBM воду з рН 9,8–10,2 направляють в анодні камери електролізера для нейтралізації. Частину води, з розрахунку співвідношення витрат католіта та аноліта  $(1,2 - 1,6) / (8,8 - 8,4)$ , подають у катодні камери.

В анодних камерах вода підкислюється до рН 7,5–8,0, після чого аноліт (84–88 % від загальної витрати води) через проміжну ємність насосом повертають на повторне використання. У катодних камерах вода додатково підлучується до рН 11,5–11,6, після чого лужний католіт (12–16 % від загальної витрати води) направляють у бак, звідки дозують у флотатор-просвітлювач для осадження IBM.

Осад і шлам у флотаторі-просвітлювачі періодично скидають у мулоушільнювач і далі обезводнюють на вакуум-фільтрі. Воду від промивання фільтрів і фільтрат з вакуум-фільтра повертають в усереднювач для повторного очищення разом з вихідною водою.

Параметри роботи основних споруд схеми очищення промивних вод гальванічних виробництв наведені в таблиці 2.11.



**Таблиця 2.11 – Параметри роботи основних споруд систем очистки**

<i><b>Електроореактор</b></i>	
Щільність струму	30–40 А/м <sup>2</sup>
Напруга електролізу	9–12 В
Витрата струму	14–18 Кл на 1 мг Сг <sup>6+</sup>
Витрата електроенергії	0,8–1,4 кВт·год
<i><b>Флотатор-просвітлювач</b></i>	
Час флотоосвітлення	30–40 хв.
Швидкість фільтрування	1,8–2,0 м/год
Розрахункова інтенсивність промивання	12–18 л·с <sup>-1</sup> ·м <sup>-2</sup>
<i><b>Електрокоректор рН</b></i>	
Щільність струму	30–50 А/м <sup>2</sup>
Напруга електролізу	12–24 В
Витрата струму	250–480 Кл/л
Витрата електроенергії	1,2–2,0 кВт·год/м <sup>3</sup>
рН католіта	11,2–11,8
рН аноліта	6,5–8,2
Співвідношення витрат аноліта і католіта	(0,88–0,84) / (0,12–0,16)

Показники якості вихідної і очищеної води із застосуванням даної схеми наведені в таблиці 2.12.

**Таблиця 2.12 – Показники якості очищеної води при застосуванні технологічної схеми з електрохімічним коректуванням**

Показник	Од. вим.	Концентрація домішків у воді		Ефект очищення, %
		вихідна	очищена	
Мутність	мг/л	250	3–10	96,0
Кольоровість	град.	50–100	20	–
Хром(VI)	мг/л	20–30	0,05–0,1	99,5
Хром(III)	мг/л	30–50	0,1–0,3	99,0
Нікель	мг/л	10–20	0,3–0,5	96,0
Мідь	мг/л	10–15	0,3–0,8	92,0
Цинк	мг/л	20–30	0,5–0,8	96,0
Нафтопродукти	мг/л	30–100	0,5–1,0	96,6
Поверхнево-активні речовини	мг/л	1–5	0,5–1,0	50,0
рН	–	3,5–9,0	6,5–8,5	–

**Примітка.** Миттєві концентрації домішок, що надходять до установки, не повинні перевищувати концентрацій зазначених в таблиці більше ніж у 1,5–2,0 рази.

Дана технологічна схема впроваджена на ряді промислових підприємств колишнього СРСР. Зокрема, на ЛОМО (м. Санкт-Пете-



тербург) і Талдомському заводі “Промсвязь” очищена вода використовується в замкнутому циклі, що дозволяє зберегти 70–90 % води, що використовується гальванічним виробництвом.

Метод електрохімічного відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$  із застосуванням нерозчинних анодів застосовується для знешкодження стоків з великими концентраціями  $\text{Cr(VI)}$  – більше 2 г/л.

Електроліз проводиться зі свинцевими анодами, які піддаються електричному розчиненню. Застосовуються свинцеві аноди (або  $\text{Pb-Sb}$ -сплав), катоди – з легованої сталі.

У присутності іонів  $\text{Fe}^{3+}$  катодний процес відновлення  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$  інтенсифікується й одночасно інгібується анодний процес окиснення  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(VI)}$ .

Після електрохімічної обробки до СВ додаються лужні реагенти для осадження  $\text{Cr(III)}$  у вигляді  $\text{Cr(OH)}_3$ . Вихід  $\text{Cr(III)}$  по струму складає 70–90 %.

Електроліз ведеться в бездіафрагмовому непроточному електролізері періодичної дії зі свинцевими анодами [6].

Електрохімічне виділення металів із промивних вод гальванічного виробництва зустрічає деякі труднощі через їх відносно невеликі концентрації (звичайно  $< 1$  г/л).

Катодний вихід металів по струму, як правило, невеликий. Для підвищення катодного виходу по струму звичайно прагнуть збільшити робочу поверхню катода.

Істотно інтенсифікувати процеси очищення вдалося завдяки застосуванню електродів з розвиненою поверхнею [49]. Крім того, у результаті інтенсивного перемішування або швидкого пропуску через об’ємний електрод створюють турбулентний рух електроліту, що значно зменшує товщину дифузійного шару і збільшує коефіцієнт масопереносу [50].

По конструкції електролізери для видалення металів з розведених розчинів можна умовно поділити на п’ять груп:

- 1) з проточними пористими об’ємно-насіпними катодами;
- 2) з псевдозрідженими електродами;
- 3) з плоскими пластинчастими чи сітчастими електродами і завантаженням з інертних матеріалів;
- 4) з обертовим катодом;
- 5) “Swiss-roll”.

Об’ємно-насіпні проточні катоди, як правило, складаються зі струмопровідної сітки-пластини, що контактує з кульками чи гранулами зі струмопровідного матеріалу – електрографіту, міді,



свинцю, чи срібла металізованими скляними або пластмасовими кульками.

Значна кількість робіт присвячена застосуванню псевдозріджених електродів [50]. Псевдозріджені катооди складаються з металевих або металізованих кульок-гранул, що завантажуються на металеву струмопровідну сітку. При інтенсивному прокачуванні рідини (знизу вгору) частки катода починають інтенсивно рухатися і при досить великій швидкості прокачування розподіляються у всьому об'ємі електролізера. При цьому досягається велика робоча поверхня катода і створюється інтенсивне перемішування та турбулентний рух рідини.

Електролізери типу плоских пластин з інертним завантаженням виготовляються і поставляються англійською фірмою “Electricity Cocincil Research Centre T. H. chemelec cell”. У електролізері міститься пара сітчастих електродів. Між електродами завантажені скляні кульки. Рух потоку електроліту регулюється таким чином, щоб кульки розподілялися рівномірно у всьому його об'ємі. Метал виділяється на сітчастих катодах [50; 52].

Проведено дослідження з використання електролізерів з катодами у вигляді обертових циліндрів. Описаний електролізер, що працює в потенціостатичному режимі. Катодом є циліндр із нержавіючої сталі з діаметром і висотою близько 6 см, що обертається зі швидкістю 1200 об/хв [50].

Електролізер типу “шведського пирога” (*Swiss-roll*) являє собою згорнутий на металевому стрижні в довгий рулон “бутерброд” із двох електродів і сепаратора з неелектропровідного матеріалу між ними. Цей рулон міститься в циліндрі таким чином, щоб зовнішній електрод і металевий циліндр контактували один з одним. Електричний струм підводиться до електродів через металевий циліндр і центральний металевий стрижень. Рух електроліту здійснюється в напрямку, паралельно до центрального стрижня [50].

Електролізери такого типу мають такі переваги:

- відносно велику питому поверхню;
- можливість використання дешевих конструкційних матеріалів для виготовлення;
- компактність;
- можливість використання великих швидкостей масопереносу, що обумовлює високу продуктивність електролізерів;
- простоту конструкції;
- можливість досягнення високих виходів по струму;



– незначні енергетичні втрати, зв'язані з нагріванням електроліту;

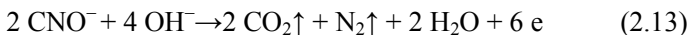
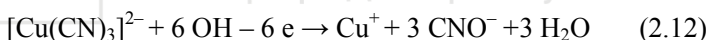
– однорідний розподіл потенціалу.

Аналіз літератури показує, що електрохімічний метод вже успішно застосовується для очищення хромовмістких СВ і регенерації з промивних вод ряду цінних металів. Розроблено теоретичні основи конструювання промислових електролізерів, створений ряд економічних напівпромислових і промислових установок. Доцільне їх широке впровадження у вітчизняну практику очищення СВ гальванічних виробництв.

Метод електрохімічного окиснення ціанідів застосовується для знешкодження будь-яких ціановмістких СВ і відпрацьованих розчинів з концентраціями ціанідів більше 200 мг/л [6].

При електролізі ціановмістких СВ на аноді відбувається електрохімічне окиснення  $\text{CN}^-$ -іонів, а також комплексних аніонів, що містять  $\text{CN}^-$ -групи:  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  з виділенням на аноді хлором і киснем з утворенням ціанат-іонів [53].

У міру нагромадження у СВ ціанат-іонів відбувається їх часткове електрохімічне окиснення на аноді з утворенням нетоксичних газоподібних продуктів –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ :



На катоді відбувається відновлення іонів  $\text{H}^+$  з утворенням газоподібного водню, а також  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , що утворюються при дисоціації комплексних іонів, які містять  $\text{CN}^-$ -групи.

Для активізації процесу необхідна добавка до СВ 5–15-процентного розчину хлористого натрію [53].

Застосовуються аноди з графітованого вугілля чи з магнетиту і двоокису свинцю. Процес можна інтенсифікувати за рахунок використання проточних пластинчастих (ОПТА, ОКТА) електродів. Перспективним є використання об'ємно-пористих електродів з вуглеграфітових матеріалів [54; 55].

Анодна щільність струму приймається 0,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>. Ступінь очищення СВ від ціанідів досягає 100 %. У вигляді катодних опадів утилізується до 80 % загальної кількості металу, що міститься у СВ. Інша кількість металу видаляється у вигляді гідроксидів [2].



Електроліз ціановмістких СВ здійснюється у відкритих бездіафрагмових електролізерах безупинної чи періодичної дії.

Метод електродіалізу доцільно застосовувати для очищення стоків після окремих видів покриття. Це дає можливість повторно використовувати не тільки очищену воду, але і концентровані речовини.

Очищення СВ методом електродіалізу проводиться наступним чином. Після ванни покриття промивні води при наявності механічних домішок направляються на фільтр, заповнений активним вугіллям, а при відсутності домішок – в електродіалізатор [1].

Католи в електродіалізаторах виготовляють з нержавіючої сталі або титана, аноди – із платинованого титану чи графіту. Аніонітові та катіонітові мембрани випускаються серійно. Очищення СВ у електродіалізаторах ведеться при наступних умовах:

- величина рН 4–9;
- концентрація 100–5000 мг/л;
- щільність струму 0,8–1,8 А/дм<sup>2</sup>;
- швидкість потоку 0,5–0,7 л/хв;
- температура 18–30 °С.

Періодично електродіалізний комплекс промивається сірчаною кислотою. Ця операція дозволяє утримувати електродіалізатор у хорошому робочому стані й уникати надлишкового електричного опору від утворення плівки солей на мембранах.

Інститутом ВОДГЕО розроблений спосіб регенерації відпрацьованих розчинів хромової кислоти, що здійснюється в двокамерному електродіалізаторі з катіонітовою мембраною, причому відпрацьований розчин хромової кислоти поміщають в анодну камеру (у катодну камеру поміщають 3–5-процентний розчин сірчаної кислоти). У процесі електролізу іони  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  та інших металів, що є забруднюючими розчин домішками, переходять з анодної камери в катодну і концентруються в ній. В анодній камері відбувається також часткове окиснення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Поверхня катодів покривається осадами металів (залізо, мідь тощо). Електроліз проводять при щільності струму 500–1000 А/м<sup>2</sup> із застосуванням свинцевих анодів і сталевих катодів. Витрата електроенергії залежно від ступеня забруднення розчинів складає 800–1200 кВт·год/м<sup>3</sup>. Розчини хромової кислоти після видалення з них основної маси домішок можуть бути повернуті у виробництво для повторного використання, а катодні осадки металів можуть бути використані для технічних цілей [58].



В інституті “ВНИПИЧерметэнергоочистка” розроблений спосіб регенерації кислих розчинів після травлення сталі, що містить у собі солі  $\text{Fe(II)}$ , шляхом електродіалізу в трикамерному електродіалізаторі з двома аніонітовими мембранами, причому регенований розчин поміщають у середню камеру електродіалізатора. З метою збільшення швидкості регенерації розчинів і ліквідації токсичних стоків у розчин додатково вводять окиснювач, що забезпечує окиснення 60–70 %  $\text{Fe}^{2+}$ . Спосіб дозволяє повернути регеновану кислоту в травильний цикл і виділити метали у вигляді легковідокремленого від розчину кристалічного осаду [53].

Для регенерації кислот від фторовмістких травильних розчинів запропоновано перед електродіалізом нейтралізувати стоки аміаком до рН 9–10, а електродіаліз проводити при силі струму 2–10 А і напрузі 10–40 В. На катоді осаджується нікель, розчинений у стоках. Ступінь регенерації кислот складає 63–65 %, нікелю – 85–87 % [60].

У роботі [61] наведена принципова схема апаратури для виділення нікелю методом електродіалізу з метою повернення його в гальванічну ванну. Електродіаліз ведеться при напрузі до 50 В та щільності струму 1 А/дм<sup>2</sup>. Витрата електроенергії – 0,7 кВт · год/кг  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . У [62] наведені результати випробувань по використанню електродіалізного методу очищення промивних вод процесу нікелювання в сполученні з каскадним способом промивання. Умови випробувань: площа мембрани – 10 м<sup>2</sup>, робочий струм – 8 А, робоча напруга – 60 В, початкова напруга – 380 В, вихід по струму – 90 %. Витрата електроенергії приблизно 5,5 кВт/кг нікелю. Продуктивність установки по нікелю – 170–200 г/год. При реалізації схеми очищення, що поєднує електродіаліз з каскадним способом промивання, ступінь очищення промивних вод складає 90 %. При цьому виходить концентрат, що містить 500 мг/л Ni. Він використовується як добавка до електролітів, а очищена вода витрачається на різні технологічні потреби.

Досліджувалася можливість очищення електродіалізом СВ, що утворюються в процесі промивання деталей після операцій ціаністого кадмування, міднення, цинкування. У електродіалізаторі використовувалися мембрани МКК-1 МАК-1 з мембранною відстанню 0,3 мм. Застосовувалися катод з нержавіючої сталі й анод з титану, покритого діоксидом марганцю. При порівняно невеликій витраті електроенергії концентрація ціанідів знижувалася з 15–40 до 2–4 мг/л [63].



Очищення СВ гальванічного цеху з застосуванням електрохімічних методів ведеться за окремими видами стоків. Як правило, промивні води розділяються на три потоки: кислотно-лужні, ціановмісткі і хромовмісткі.

Кисотно-лужні стоки, минаючи електролізер, направляються в нейтралізатор, де відбувається осадження катіонів металів і доведення рН стоку до 7,5...8,5 за допомогою 5–10-процентного лугу вапняного молока. Ціановмісткі і хромовмісткі стоки проходять електрохімічне очищення в різних електролізерах. З електролізерів знешкоджені стоки направляються в той самий нейтралізатор, куди були спрямовані кислотно-лужні стоки.

При знешкодженні концентрованих стоків цим методом останні збираються в окремі ємності-нагромаджувачі, звідки дозуються в промивні стоки чи повертаються в промивні ванни гальванічного виробництва [1].

Використання в практиці очищення СВ гальванічних виробництв електрохімічними методами дозволило застосовувати більш раціональні об'ємно-планувальні рішення, що забезпечують значну економію у вартості будівництва і зменшення площ при будівництві ОС. Електрохімічні методи дозволяють спростити технологічну схему й експлуатацію ОС або цілком відмовитися від реагентного господарства [56], що в свою чергу веде до зменшення навантаження на очисні споруди.

## ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД

### 3.1. Методи очистки стоків

У таблицях 3.1 та 3.2 наведені обсяги стічних вод та склад СВ гальванічних цехів. Усі компоненти ванн присутні й у про-





мивній воді, що може також містити іони металів, що з'являються в результаті хімічного впливу на оброблювану деталь.

**Таблиця 3.1 – Обсяги стічних вод**

Гальванічний цех	Обсяг СВ, м <sup>3</sup> /добу	Частка в загальному обсязі СВ, %
<b>Ціаністі води</b>		
Великий	$> 1,4 \cdot 10^{-3}$	7
Середній	$0,5 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3}$	13
Малий	$< 0,5 \cdot 10^{-3}$	6
<b>Хромісті води</b>		
Великий	$> 0,8 \cdot 10^{-3}$	4
Середній	$0,3 \cdot 10^{-3} - 0,8 \cdot 10^{-3}$	9
Малий	$< 0,3 \cdot 10^{-3}$	4
<b>Різні води</b>		
Великий	$> 3,3 \cdot 10^{-3}$	17
Середній	$0,7 \cdot 10^{-3} - 3,3 \cdot 10^{-3}$	31
Малий	$< 0,7 \cdot 10^{-3}$	9

По вмісту забруднень СВ гальванічних цехів поділяються на: лужні; кислотні; ціановмісткі; хромовмісткі; фторовмісткі; нітровмісткі; стоки, що містять IBM; стоки, що містять суспензії, жири, олії, емульсії тощо.

**Таблиця 3.2 – Примірний склад стічних вод гальванічних відділень**

Показники забруднень	Концентрація СВ		
	ціаністих	хромових	кислих і основних
Реакція, pH	7–9,5	3 – 6	5–11
Зависла речовина, кг/м <sup>3</sup>	0,1–0,4	0,05–0,2	0,3–3,5
Сухий залишок, кг/м <sup>3</sup>	0,5–1,2	0,30–0,80	0,6–3,0
Хлориди, кг/м <sup>3</sup>	$< 0,05$	$< 0,05$	0,1–0,7
Сульфати, кг/м <sup>3</sup>	$< 0,1$	0,05–0,2	0,1–0,8
Важкі метали, кг/м <sup>3</sup>	0,005–0,08	0,005–0,1	0,01–0,2
Ціаніди, кг/м <sup>3</sup>	$< 0,1$	–	–

Основними компонентами забруднення СВ є токсичні сполуки важких металів і ціаніди. Близько 40 % стоків гальванічного виробництва складають хромовмісткі СВ [6].

По режиму скидання СВ поділяються на дві групи [2]:



- постійне надходження (СВ, що утворюються при проми-  
ванні виробів у проточних ваннах після обробки їх в основних);
- скиди періодичні (відпрацьовані концентровані розчини з  
основних ванн).

Відпрацьовані концентровані електроліти скидаються в спеціальні ємності для знешкодження. Розчини, що містять кислоти і луги, використовуються як реагенти для нейтралізації. Хром- і ціановмісткі, а також розчини цінних важких металів повинні регенеруватися і знову повертатися у виробництво.

Після знешкодження й очищення СВ можуть скидатися в мережу побутової каналізації. Граничнодопустимі концентрації речовин, що найбільш часто зустрічаються у СВ наведені в таблиці 3.3.

**Таблиця 3.3 – Граничнодопустима концентрація речовин,  
що найбільш часто зустрічаються у стічних водах**

Найменування речовини	ГДК у водах об'єкта, мг/м <sup>3</sup>		ГДК у пром. стоку при скиданні очищених міських СВ у водний об'єкт, мг/м <sup>3</sup>	
	Госп.-пит- ного і культ.- побут. водо- користування	Рибогоспо- дарського водокористу- вання	Госп.-пит- ного водоко- ристування	Рибогоспо- дарського водокористу- вання
1	2	3	4	5
1. Залізо (Fe <sup>2+</sup> )	0,5	—	5,2	—
2. Кадмій	—	0,005	0,04	0,025

**Продовження таблиці 3.3**

3. Калій – катіон	0,01	50,0	—	—
4. Кальцій – катіон	—	180,0	—	—
5. Магній – катіон	—	40,0	—	—
6. Миш'як	0,05	0,05	0,2	0,2
7. Мідь	1,0	0,001	0,5	0,1
8. Натрій	—	120	—	—
9. Нікель	0,1	0,01	0,44	0,04
10. Нітрати (по азоту)	10,0	9,1	—	—
11. Нітрати	—	0,08	—	—
12. Нафто-	0,1–0,3	0.05	4,4	0,7

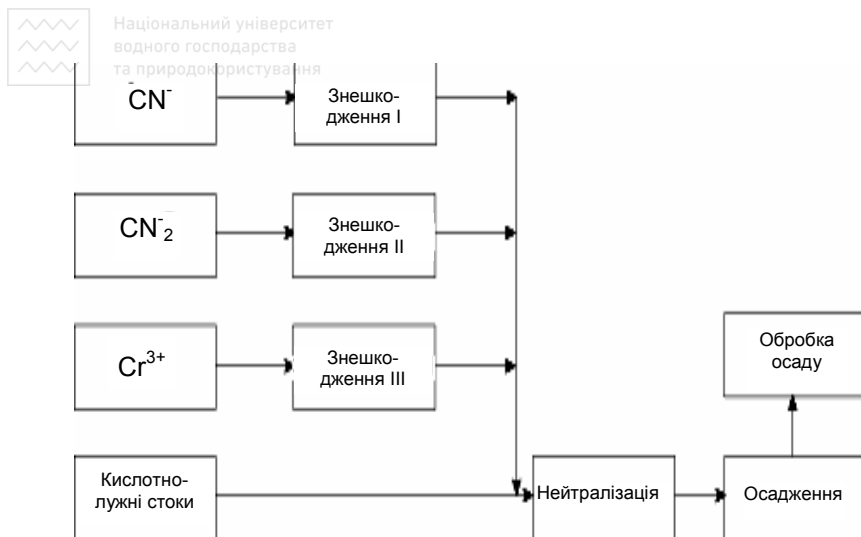


продукти				
13. Роданіди	0,1	—	—	—
14. Ртуть	0,05	—	0,05	—
15. Сvineць	0,1	0,1	0,44	0,42
16. Сульфазол НП-I	—	0,2	—	0,2
17. ОП-7	0,4	0,3	0,4	0,3
18. ОП-10	1,5	0,5	1,5	0,5
19. Фтор	1,5	0,05	—	—
20. Феноли	0,001	0,001	0,05	0,05
21. Хлориди	—	300	За загальним солевмістом	
22. Сульфати	—	100		
23. Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ )	0,5	—	5,0	0,1
24. Хром ( $\text{Cr}^{6+}$ )	0,1	0,001	0,1	—
25. Ціаніди	0,1	0,05	1,5	—
26. Цинк	1,0	0,01	6	0,6

Знешкодження промивних вод різного складу виконується роздільно, тому що при змішуванні ціановмістких вод із хромовмісткими або кислотними можливе утворення токсичної синильної кислоти [6].

Таким чином, кожен вид стоків відводиться окремо: кисло-лужні, хромовмісткі, ціановмісткі, нітровмісткі та ін.

При відповідному обґрунтуванні і виборі методу очищення допускається (крім ціановмістких стоків) об'єднання їх в одну систему каналізації.



**Рис. 3.1 – Загальна схема відведення і очистки СВ гальванічних виробництв**

Знешкоджені за цією схемою ціаністі, хромові, кислотні і лужні СВ надходять у відстійник, потім проходять через вакуум-фільтр, де відокремлюється осад важких металів, а очищені СВ, знову проходячи через відстійник, скидаються в каналізацію [7].

Обсяг СВ визначається витратою води на промивні операції, а також режимом скидання відпрацьованих розчинів.

Мережі каналізації прокладаються відкрито, у лотках або каналах. Для усунення проливів установлюються трапи з приєднанням їх до відповідної ділянки системи каналізації.

Труби і арматура застосовуються в корозійностійкому виконанні. Для каналізування рекомендується застосовувати труби з поліетилену високої і низької щільності, поліпропілену, полівінілхлориду, фторопласту і ін. Можливо також застосування труб футерованих поліетиленом або гумованих, скляних, а при відповідному обґрунтуванні – з нержавіючої сталі або титану [2].

Вдосконалення технології, якості і надійності гальванічного покриття супроводжується зростанням числа рецептур електролітів, оновленням їхнього хімічного складу і властивостей, що вимагає нових ефективних методів очищення, знешкодження СВ. Технологічні СВ гальванічних процесів відрізняються багатоконпонентністю складу, співвідношенням і концентрацією гетероген-



них і гомогенних складових. Методи очищення від гетерогенних нерозчинних домішок залежать від природи взаємодії з розчинником і геометричними розмірами часток. Грубодисперсні частки розміром  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  см (суспензії, емульсії) під дією гравітаційних сил ваги поступово осідають або спливають. Тонкодисперсні колоїдні частки розміром  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см можуть знаходитися в завислому стані тривалий час, що значно перевищує технологічні можливості.

Якісне очищення таких складних гетерогено- і гомогенних розчинів може бути досягнуте тільки комплексним застосуванням різних за природою і технологією методів. Сучасна класифікація методів очистки СВ гальванічних цехів ґрунтується на фізико-хімічній природі і характері сил впливу на домішки застосовуваних у системному аналізі хімічної технології [6].

Усі методи очищення СВ поділяються на три групи: засновані на виділенні домішок; на перетворенні домішок та біохімічні.

У методах першої групи виділення домішок з води відбувається без зміни їх хімічних властивостей. У методах другої групи домішки у воді піддаються хімічним перетворенням у менш токсичні або речовини, що більш легко видаляються методами виділення. Біохімічні методи складають особливу групу, що включає фізичні і мікробіологічні прийоми очистки.

Очищення СВ гальванічних цехів виконується, як правило, у два послідовних етапи: первинне очищення від гетерогенних домішок і вторинне – від гомогенних домішок.

Перший етап очищення від грубодисперсних органічних і мінеральних домішок СВ здійснюється механічними методами проціджування, відстоювання, флотації, поділу в полі гравітаційних сил (підгрупи 1.1.1–1.1.3, 1.1.7 таблиці 3.4) і центрифугування в полі відцентрових сил (підгрупа 1.1.5). Пристрої й апарати для механічного очищення мають безліч різних конструктивних модифікацій (грати, сита, відстійники, центрифуги, гідроциклони).

Прощідування застосовується для виділення часток розміром більше 15 мм на механічних ґратах: вертикальних, похилих, решітках-дробарках. Відстоювання грубодисперсних суспензій, утворених при різних способах механічного струменевого, заглибного очищення деталей на стадії підготовки для гальванопокриттів, виконується в пісковловлювачах, відстійниках. Явище осідання або спливання нерозчинних у водному середовищі домішок, суспензій, емульсій, олій, нафтопродуктів широко використовується в практиці очищення СВ.



Другий етап очищення СВ, забруднених гомогенними розчинними молекулярними й іонними з'єднаннями, здійснюється сполученням методів виділення і перетворення домішок (див. табл. 3.4). Ефективне використання на цьому етапі методів – іонообмінного, гіперфільтрації, електродіалізу – можливо тільки після попереднього ретельного очищення СВ від гетерогенних домішок [6].

Вибір методу очищення СВ залежить від складу стоків, концентрації забруднень, необхідності і можливості повторного використання очищеної води, режиму надходження [2].

Класифікація методів очищення СВ представлена в таблиці 3.4.

**Таблиця 3.4 – Класифікація методів очищення стічних вод**

Номер і група методу	Номер підгрупи	Підгрупи методу
1. Засновані на виділенні домішок	1.1	Безпосереднє виділення домішок з води
	1.1.1	– механічне видалення домішок на ґратах, сітках
	1.1.2	– мікропроціджування
	1.1.3	– відстоювання і освітлювання
	1.1.4	– застосування гідроциклонів
	1.1.5	– центрифугування
	1.1.6	– фільтрування
	1.1.7	– флотація
	1.1.8	– електрофорез
	1.1.9	– мембранні методи: електродіаліз, зворотний осмос, ультрафільтрація
	1.2	Виділення при зміні фазового складу води або домішок
	1.2.1	– дегазація
	1.2.2	– відгін
	1.2.3	– випаровування
	1.2.4	– випарювання
2. Засновані на перетворенні домішок	1.2.5	– коалесценція
	1.2.6	– екстракція
	1.2.7	– виморожування
	1.2.8	– кристалізація
	1.2.9	– сорбція
	1.2.10	– коагуляція
	2.1	Утворення важкорозчинних з'єднань
	2.2	Утворення малодисоційованих з'єднань
	2.3	Утворення комплексних з'єднань
	2.4	Синтез і розкладання
	2.5	Окисно-відновні процеси (у т. ч. електрохімічні)
	2.6	Термоліз



У таблицях 3.5–3.8 наведені основні методи очищення СВ цехів гальванопокриття, область їх застосування, переваги і недоліки.

**Таблиця 3.5 – Методи знешкодження ціановмістких стоків**

Метод	Область застосування	Переваги	Недоліки
1	2	3	4
1. Знешкодження “активним хлором” (гіпохлорит натрію, хлорне вапно, рідкий хлор)	Для знешкодження стоків різних обсягів з різною концентрацією ціанідів	1. Знешкодження до ГДК 2. Простий в експлуатації	1. Не забезпечує повернення води в оборотний цикл через підвищений солеміст. 2. Велике реагентне господарство і площі. 3. Витрата реагентів.
2. Знешкодження солями заліза	Для знешкодження відпрацьованих розчинів і електролітів, а також ціановмістких шламів		1. Ефект очищення не досягає ГДК, потрібне доочищення іншими методами. 2. Утворення великої кількості осаду і складність його знешкодження. 3. Тривале очищення. 4. Підтримка рН.
3. Знешкодження перманганатом калію	Для знешкодження незначних кількостей СВ, в основному для знешкодження відпрацьованих електролітів.	1. Високий ступінь очистки стоків при будь-яких концентраціях ціанідів у СВ. 2. Очищена вода використовується в обробці. 3. Незначна кількість осаду.	1. Висока вартість реагенту. 2. Необхідність повного видалення $MnO_2$ з води в зв'язку з його токсичністю.
4. Знешкодження перекисом водню	Для невеликих обсягів стоків з концентрацією до 100 мг/л	1. Очищення до ГДК. 2. Не потрібно вводити сторонні іони. 3. Простота використання. 4. Відсутній токсичний хлорціан. 5. Висока окисність перекису водню.	1. Складність збереження перекису водню. 2. Введення каталізатора (мідного купоросу)



### Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4
5. Знешко-дження озоном	Для великих обсягів стоків з концентрацією ціанідів до 100 мг/л	1. Очищення до ГДК. 2. Висока окисна здатність озону. 3. Використання очищеної води в оборотному циклі. 4. Високий ступінь очищення стоків від простих і комплексних ціанідів і від органічних речовин.	1. Громіздкість устаткування. 2. Введення каталізатора (іонів металів). 3. Необхідність перемішування.
6. Випарювання	Для знешко-дження стоків з високою концентрацією ціанідів.	Повне окиснення ціанідів	Громіздкість устаткування
7. Заморожування	Для знешко-дження стоків з високою концентрацією ціанідів.	Повне окиснення ціанідів	Громіздкість устаткування
8. Метод електролітичного окиснення	Для знешко-дження стоків з високим і середнім вмістом ціану.	Простий в експлуатації	1. Потрібне додаткове устаткування. 2. Ефект очищення не досягає ГДК, потрібне доочищення іншими методами.
9. Метод кислотного розщеплення з каталітичним випалом	Для знешко-дження стоків з високим і середнім вмістом ціану.	Можлива також нейтралізація ціанідів термічного виробництва	1. Громіздкість устаткування. 2. Поглинання лугом залишкових ціанідів з наступним розщепленням. 3. Потреба ретельної герметизації.
10. Іонообмінне очищення	Для знешко-дження стоків з низьким вмістом ціану.	Ступінь очищення дозволяє регенерувати промивні води і повторно використовувати їх у циклі очищення.	1. Висока вартість іонообмінних смол. 2. Потрібна герметизація устаткування при нейтралізації елюатів.





**Таблиця 3.6 – Методи для знешкодження хромовмістких стоків**

Метод	Область застосування	Перевага	Недоліки
1	2	3	4
1. Знешкодження сульфідними сполуками (сульфітом натрію, піро-сульфітом натрію, гідросульфідом натрію).	Для різних обсягів стоків з різною концентрацією.	1. Очищення до ГДК. 2. Простота в експлуатації.	1. Значні витрати реагентів. 2. Внесення у СВ додаткових забруднень. 3. Втрати сполук хрому. 4. Не забезпечує повернення води в оборотний цикл через підвищений солевміст.
2. Знешкодження залізним купоросом.	Для знешкодження незначних обсягів стоків з різною концентрацією Cr(VI).	1. Очищення до ГДК. 2. Висока швидкість відновлення Cr(VI) до Cr(III).	1. Споживання великого надлишку реагенту. 2. Велика кількість осаду і складність його зневоднення. 3. Окиснення Fe(II) до Fe(III) у процесі збереження на складі.
3. Знешкодження перекисом водню	Для знешкодження висококонцентрованих стоків	1. Очищення до ГДК. 2. Простота дозування H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 3. Можливість використання очищеної води. 4. Низький загальний солевміст	1. Складність збереження перекису водню. 2. Висока вартість H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
4. Біохімічний	Для очищення хромових стоків у суміші з побутовими. Концентрація Cr(VI) у СВ ≤ 200 мг/л	1. Ефект очищення досягає 100 %. 2. Низька витрата електроенергії. 3. Устаткування не вимагає спец. хімічного захисту. 4. Простий у використанні	1. Підтримка температури у визначених межах (-10°...30°C). 2. Неможливість повернення хрому у виробництво.



### Продовження таблиці 3.6

1	2	3	4
5. Метод Лансі	Для зменшення концентрації хромовмістких стоків	Простий метод нейтралізації, не потребує спец. пристроїв	Неможливість регенерації Cr(VI)
6. Електро-хімічний	Для очищення хромових стоків, що містять 100–1000 мг/л Cr(VI)	1. Можливість очищення до $\leq 1$ мг/л. 2. Вихід по струму до 100 %	Необхідність додаткового устаткування і енерговитрати

**Таблиця 3.7 – Методи для знешкодження кислотно-лужних стоків**

Метод	Область застосування	Перевага	Недоліки
Нейтралізації	Для знешкодження стоків різних обсягів з різною концентрацією забруднень.	1. Очищення до ГДК. 2. Простий в експлуатації. 3. Легко піддається автоматизації.	1. Непридатність очищеної води для використання в обробці, великий солевміст. 2. Необхідність великих площ шламовідвалів. 3. Неможливість видалення зі шламу осаджених металів.

**Таблиця 3.8 – Методи для очищення усіх видів стоків**

Метод	Область застосування	Перевага	Недоліки
1	2	3	4
1. Електрокоагуляція	1.1. Для знешкодження ціаністих стоків з погодиною витратою до 100 м <sup>3</sup> /год і концентрацією ціанідів до 150 мг/л. 1.2. Для знешкодження хромових стоків з витратою до 100 м <sup>3</sup> /год і концентрацією хрому до 200 мг/л.	1. Очищення до ГДК. 2. Очищена вода використовується в обороті. 3. Немає витрат реагентів. 4. Незначні площі під устаткування. 1. Очищення до ГДК. 2. Очищена вода використовується в обороті. 3. Немає витрат реагентів. 4. Незначні площі під устаткування.	1. Подвійний пропуск стоків через електрокоагулятор. 2. Неможливість очистки концентрованих СВ без їх розведення. 3. Пасивація анодів, що перешкоджає протіканню процесу. 1. Значна витрата металу на розчинні аноди. 2. Пасивація анодів. 3. Неможливість очищення концентрованих СВ без їх розведення.



Продовження таблиці 3.8

1	2	3	4
2. Іоно-обмінний	Для очищення СВ із погодинною витратою до 500 м <sup>3</sup> /год і концентрацією до 400 мг/л. Для очищення хромових електролітів від шкідливих домішок (Fe, Cr <sup>3+</sup> ). Можуть очищатися усі види стоків, у тому числі і стоки, що містять IBM, роздільно і спільно.	1. Очищення до ГДК. 2. Повернення очищеної води в оборот. 3. Можливість очищення змішаних стоків.	1. Очистка води, що надходить на іонообмінні колони, від механічних домішок олів, жирів, лаків і розчинників. 2. Високі вимоги до герметичності устаткування.
3. Зворотний осмос і ультрафільтрація	Локальне очищення стоків від окремих видів гальванічних покриттів для стоків з різною концентрацією забруднень.	1. Очищення до ГДК. 2. Очищена вода повертається в оборотний цикл. 3. Регенеруються розчинені у воді речовини. 4. Не змінюється агрегатний стан поділюваних речовин. 5. Незначна витрата електроенергії. 6. Установки конструктивно прості і компактні. 7. Не потрібен кваліфікований персонал. 8. Легко піддається автоматизації.	1. Наявність концентрованої поляризації. 2. Нестійкість ацетатцелюлозних мембран в сильнолужних і сильнокислотних середовищах.



### Продовження таблиці 3.8

1	2	3	4
4. Электро-діаліз	Локальне очищення стоків від окремих видів гальванопокрить. Кількість СВ залежить від продуктивності електродіалізатора. Очистка води з різною концентрацією забруднень.	1. Очищення до ГДК. 2. Повернення очищеної води і регенованих речовин у виробництво. 3. Установки малогабаритні і прості в керуванні.	1. Значна витрата електроенергії. 2. Необхідне очищення стоків від механічних забруднень перед подачею в електродіалізатор.

Вибір схеми очищення необхідно вирішувати залежно від обсягу СВ, методу їх очищення, вимог надійності системи, утилізації цінних компонентів. Схема очищення може бути періодичної або безперервної дії, змішаною. Вибір методу і схеми очищення СВ повинен відбуватися з урахуванням техніко-економічних показників різних варіантів. При цьому необхідно враховувати:

- можливість блокування споруд з основним виробництвом або виокремлення станції очищення в самостійну споруду;
- додаткові вимоги місцевих органів державного нагляду;
- можливість використання відпрацьованих електролітів на власні потреби станції очищення;
- якісний і кількісний склад по кожному виду стоків;
- можливість повторного використання очищеної води;
- місце скидання СВ;
- можливість одержання замовником необхідних реагентів і устаткування, споруд, електроенергії, наявність площі для очисних споруд [2].

### 3.2. Біохімічний метод очистки стоків

Для очищення СВ від IBM використовується і біохімічний метод. Відновлення хромат- і біхромат-іонів до гідроксиду хрому відбувається за допомогою мікроорганізмів у нейтральному чи слаболужному середовищі [83].



Нещодавно виведена чиста культура бактерій, що відновлюють хромати в анаеробних умовах з використанням зв'язаного кисню хроматів. Ця культура відновлює хромати і біхромати до хрому зі швидкістю 1 г хромату калію за три доби на 1 г сухої речовини бактеріальної біомаси. Як живильне середовище використовуються міські побутові стоки із середнім значенням БПК 100 мг/л. Розведення виробничих стоків побутовими стічними водами рекомендується виконувати у співвідношенні 1:1,15–1:2,0 [1].

Максимальний ефект зниження концентрації IBM спостерігався при терміні дії мулу близько 15 діб [84].

При очищенні СВ від хрому і міді оптимальна концентрація активного мулу – 1,5–2,0 г/л, а для очищення від нікелю – 5–6 г/л [85].

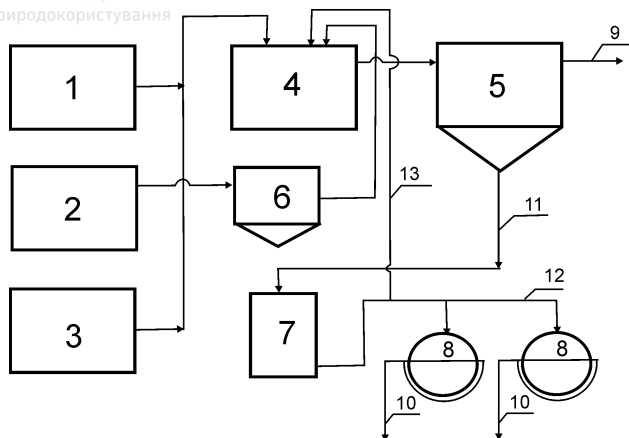
Послідовність операцій при біохімічному очищенні стоків гальванічного виробництва:

- 1) усереднення Cr-утримуючих стоків;
- 2) доведення величини рН відпрацьованого хромового електроліту до семи і подальше змішування його з іншими хромвміщуючими стоками;
- 3) знешкодження Cr-утримуючих стоків разом з побутовими стоками в біовідновнику;
- 4) відстоювання очищеної води від активного мулу і гідроксиду хрому у відстійнику;
- 5) повернення частини активного мулу з домішками гідроксиду хрому в рециклі та спрямування надлишку активного мулу і гідроксиду хрому на вакуум-фільтр;
- 6) зневоднення осаду і його утилізація;
- 7) направлення знешкодженої води для доочистки на міські очисні споруди.

Принципова технологічна схема очищення Cr-утримуючих СВ біохімічним методом наведена на рис. 3.2.

Усереднені Cr-утримуючі стоки направляються в біовідновник. Побутові стоки з прийомного резервуара подаються у відстійник і після нього – у відновник. У відновнику витримуються наступні параметри:

- концентрація  $\text{Cr}^{6+}$  у стоках – 85–100 мг/л;
- рН – 7–11;
- перемішування – механічне;
- температура – не більш 30 °C;
- доза активного мулу в біовідновнику – до 7 м/л;
- час перебування стоків у біовідновнику – 1,5 год.



**Рис. 3.2 – Принципова схема очищення Cr-утримуючих СВ біохімічним методом:**

- 1 – збірник промивних Cr-утримуючих стоків;  
2 – збірник побутових стоків; 3 – збірник відпрацьованого хромового електроліту; 4 – біовідновник; 5 – відстійник;  
6 – відстійник побутових стоків; 7 – резервуар активного мулу;  
8 – вакуум-фільтри; 9 – відвід очищеної води на доочищення;  
10 – відвід осаду на утилізацію;  
11 – відвід мулу з відстійника в резервуар мулу;  
12 – відвід надлишкового мулу у вакуум-фільтри;  
13 – відвід мулу в біовідновник**

Знешкоджені СВ, активний мул і гідроксид хрому самопливом надходять у відстійник. Відстояна вода відводиться в побутову каналізацію. Активний мул і гідроксид хрому під напором направляються в резервуар активного мулу, з якого насосом подаються в біовідновник, а надлишок мулу – на вакуум-фільтр, де зневоднюється до 80 %. Зневоднений осад надходить на стрічковий транспортер і далі в бункер зневодненого осаду. В очищеній і відстояній воді концентрація Cr(III) не перевищує 0.4 мг/л, що відповідає ефекту очищення по хрому 99,4 % [1].

У вітчизняному автомобілебудуванні біохімічний метод відновлення хромвміщуючих СВ впроваджений на Запорізькому автозаводі.

Цей метод має певні перспективи впровадження в виробництво і в подальшому повинен використовуватись більш широко.



### 3.3. Метод зворотного осмосу, ультрафільтрація

Якщо чистий розчинник і розчин або два розчини з різною концентрацією розділені напівпроникною мембраною, яка дозволяє розчиннику дифундувати через неї, але не пропускає розчинену речовину, звичайно спостерігається перенесення розчинника через мембрану. Це перенесення називається осмотичним, а явище – осмосом. Якщо тиск на розчин підвищується, осмос сповільнюється, а при певному тиску він повністю припиняється. Цей тиск називається осмотичним. При подальшому підвищенні тиску на розчин напрям потоку змінюється на протилежний, і з більш концентрованого розчину шляхом перенесення через мембрану виводиться чистий розчинник. Концентрація розчину при цьому відповідно підвищується. Це явище покладено в основу зворотно-осмотичного способу знесолення води [57].

Між зворотним осмосом і ультрафільтрацією немає принципових відмінностей. В обох випадках для здійснення розділення використовується тиск і напівпроникні мембрани. Мембрани і робочі умови, котрі застосовуються на практиці, як правило, різні. Звичайно зворотноосмотичними мембранами вважаються ті мембрани, які показують високий ступінь затримання розчинених речовин з низькою молекулярною масою. Мембрани ультрафільтраційні мають невисокий ступінь затримання або взагалі вільно пропускають розчинені речовини; одне з важливих застосувань цих мембран полягає у відділенні колоїдів або макромолекул від низькомолекулярних розчинених речовин. Очевидно, що між цими двома процесами можна провести умовну межу. В [68] пропонується називати розділення розчинених речовин, розміри молекул яких мають один порядок величини з розмірами молекул розчинника, зворотним осмосом, а термін “ультрафільтрація” використовувати при описі розділення розчинених речовин, розміри молекул або частинок яких перевищують 10 діаметрів молекули розчинника, але не перевищують величини дозволу оптичного мікроскопа ( $\approx 0,5$  мкм). Інша відмінність полягає в тому, що в зворотному осмосі доводиться долати значний осмотичний тиск, у той час, як в ультрафільтрації, різниця по сторонах мембрани невелика; таким чином, зворотний осмос звичайно проводиться при високому тиску (типовий тиск 50 атм), тоді як ультрафільтрація здійснюється при низькому тиску (нижче 5 атм) [57].



При очищенні СВ методами зворотного осмосу і ультрафільтрації можна одержати придатну для повторного використання чисту воду і концентровані забруднюючі речовини, які у ряді випадків легко утилізуються. Ці методи очищення доцільно застосовувати у вигляді локального очищення після промивних ванн. Це дозволяє використовувати в рециклі не тільки очищену воду, але і сконцентровані продукти [69].

Для гіперфільтраційної обробки води використовують полімерні мембрани у вигляді плівок, що володіють селективністю на певні речовини. При дослідженні концентрації СВ хромовання зворотним осмосом випробовувалися полісульфонамідні оксицелюлозні і ацетатцелюлозні мембрани. Встановлено, що найстабільніші у присутності Cr(IV) і в кислому середовищі є полісульфонамідні мембрани. Їх селективність по Cr(IV) досягає 97 % [70]. 5–10 % концентрація солей у стоках практично не впливає на селективність мембран. При фільтруванні розчинів вищої концентрації селективність мембран знижується [71].

Є повідомлення про розробку нових композиційних мембран, що володіють підвищеною стійкістю в агресивних середовищах (рН 2 – 12) і при перепадах температур від –45 до +70 °С [72].

У вітчизняній практиці очищення СВ гальванічних цехів найбільшого поширення набули мембрани з ацетилцелюлози, стійкі при тиску до 10 мПа, температурах 0–30 °С; рН 3–8. При 50 °С ацетилцелюлозні мембрани руйнуються. Впроваджуються у промислове виробництво ацетилцелюлозні мембрани марки УАМ для ультрафільтрації і марки МГА для гіперфільтрації. Наприклад, мембрани марки УАМ-200М мають середній діаметр пор  $0,018 \pm 0,003$  мкм, пористість  $75 \pm 3$  % і дозволяють забезпечувати продуктивність 500–1400 л/м<sup>2</sup> на добу. Мембрани марки МГА-95 з селективністю 95 % і пористістю  $75 \pm 3$  % забезпечують продуктивність 250 л/м<sup>2</sup> на добу. Регенерація мембран здійснюється через 2–3 доби експлуатації [6].

Апарати для ультра- і гіперфільтрації характеризуються великою поверхнею фільтрації і поділяються за способом укладання мембран на чотири типи: з плоскопаралельними фільтруючими елементами; з трубчастими фільтруючими елементами; з рулонними або спіральними; з мембранами у вигляді порожнистих волокон [6]. Продуктивність деяких установок зворотного осмосу за кордоном досягає 5000 м<sup>3</sup>/доб. [112].





У таблиці 3.9 наведені основні характеристики промислових установок зворотного осмосу, які застосовуються для очищення стоків гальванічних виробництв.

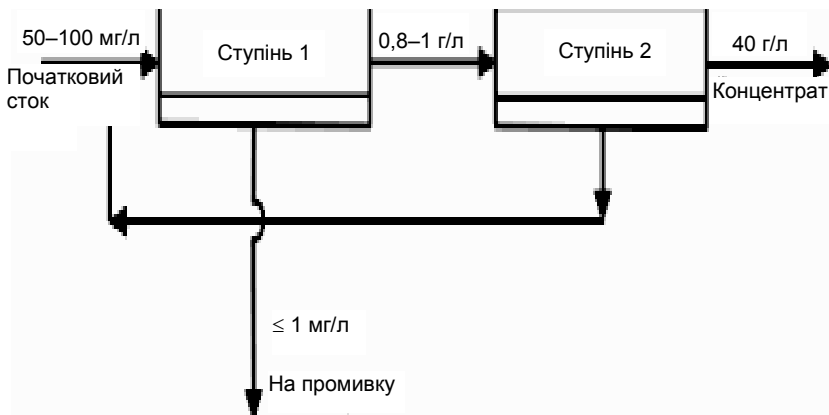
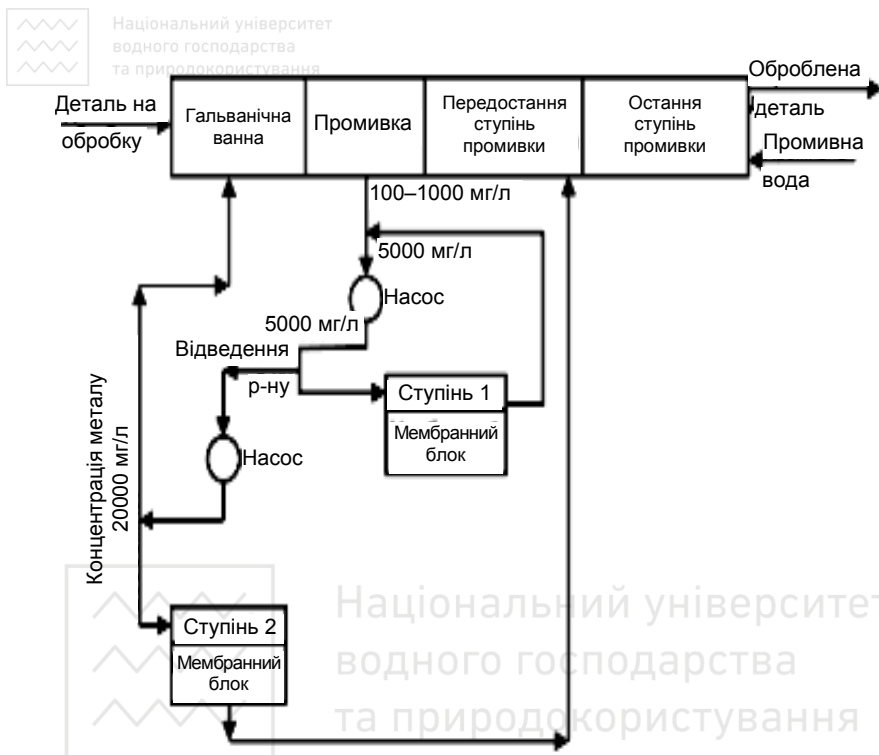
**Таблиця 3.9 – Характеристики промислових установок зворотного осмосу**

Найменування установки	Продуктивність за день, м <sup>3</sup>	Тиск води кГс/см <sup>2</sup>	Тип мембрани	Розробник або місце вживання
“Роса-2”	10,0	100	Ацетат-целюлозна	ПО “Пролетарський завод”
УГ-10	10,0	50	Те саме	НИИКВО і ВНИИВОДГЕО
УГ-20	25	–	Те саме	ЕЗКОАКХ
“Osmoniks Osmo 30043” для очищення промивних вод після ванн міднення	10,0	34	Трубчаста ацетат-целюлозна	США
Установка для очистки промивних вод після ванн нікелювання	12,0	30	Ацетат-целюлозна	Фірма “Dearborn Brass” США
Установка для очистки від Cr (VI)	–	–	Те саме	США, машинобудівні заводи
Установка типу “фільтрпрес” для очистки від емульгованих масел	–	–	Те саме	Те саме

У гальванотехніці зворотний осмос економічно вигідно застосовувати для очищення СВ з високим солевмістом (1–15 г/л) [124].

Можлива схема обробки стоків гальванічних цехів показана на рис. 3.3. Пропонована мембранна система володіє важливою перевагою серед інших систем, придатних для обробки відходів гальванічних виробництв – вона складена з окремих модулів. Така структура системи дозволяє розміщувати устаткування за різними варіантами. Вільна площа на заводі часто обмежена, і можливість довільно компоувати мембранні модулі є надзвичайно важливою ознакою системи [57].

У роботі [73] наведені результати дослідження процесу очищення хромовмістких стоків на лабораторній установці гіперфільтрації “фільтрпрес”. Вміст Cr(VI) в концентраті досягав 40 г/л.





На підставі проведених досліджень розроблена принципова схема очищення хромовмістких СВ зворотним осмосом при концентрації в них  $\text{Cr(VI)}$  50–100 мг/л (див. рис. 3.4).

При значній концентрації початкового розчину селективність мембран недостатня для повного очищення СВ і частина фільтрату повертається на повторну обробку. Для компенсації гідродинамічних втрат необхідний додатковий насос. Обробку стоків доцільно проводити за два ступеня. Перший ступінь призначений для отримання очищеної води з концентрацією  $\text{Cr(VI)} \leq 1$  мг/л, що повертається на промивання деталей, другий – для отримання хромового концентрату, призначеного для коректування гальванічних ванн. Для промислових стоків з підвищеною концентрацією  $\text{Cr(VI)} \sim 0,5$  г/л необхідна дворовоза очистка методом зворотного осмосу.

У [74] подана дослідно-промислова установка для обробки промивних вод гальванічних ванн (рис. 3.5).

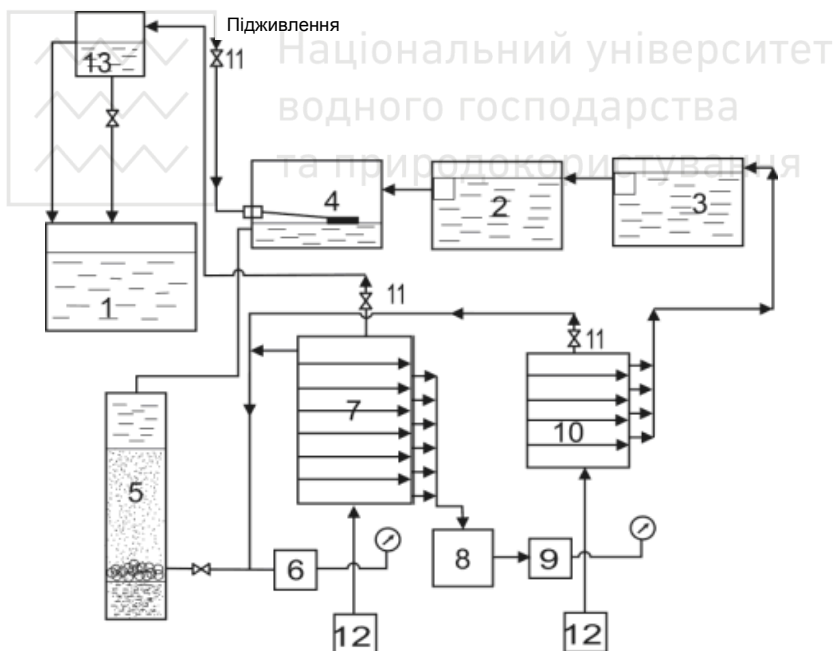


Рис. 3.5 – Схема установки для обробки промивних вод гальвановиробництва:

- 1 – ванна наповнення анодної плівки; 2, 3 – промивні ванни;  
4, 8, 13 – баки; 5 – фільтр; 6, 9 – насоси; 7 – апарат ступеня I;  
10 – апарат ступеня II; 11 – регулюючі клапани; 12 – демпфер



Відповідно до технологічної схеми гальванічного процесу виробу після анодування в сірчаній кислоті і подальшої промивки поступають у ванну наповнення анодної плівки 1, в якій знаходиться нагрітий до 90 °С розчин біхромату калію з концентрацією 50 г/л. Через певний час виробу послідовно промиваються у ваннах 2 і 3 і далі поступають на сушіння.

Промивна вода з ванни 2 через бак 4 прямує на фільтр механічного очищення, після чого забирається насосом 6 і подається на апарат гіперфільтрації ступеня I, звідки менша частина фільтрату повертається у всмоктувальний трубопровід насоса 6, а основна кількість фільтрату поступає в бак 8. Одержаний в апараті концентрат прямує в бак 13, звідки дозується у ванну 1. Фільтрат ступеня I з бака 8 насосом 9 подається в апарат гіперфільтрації ступеня II.

Фільтрат з цього апарату прямує у ванну 3, а концентрат – у всмоктувальний трубопровід насосу 6.

У цій установці застосовані плоскокамерні зворотно-осмотичні апарати конструкції ВНИИВОДГЕО з мембранами ВНИИССа. Установка оснащена двома насосами марки НД 63/100. Для зниження коливань тиску застосовані демпфери. Для компенсації виводу розчину з ванни 3 виробами і випаровування води з поверхонь ванн 1, 2 і 3 система через бак 4 підживлюється водопровідною водою, що поступає у ванну 3. Бак підживлення 4 забезпечує подачу кількості води, необхідної для підтримки постійного рівня розчину у ванні 2.

Дослідно-промислова установка працює в автоматичному режимі. В процесі дослідної експлуатації установки підтримувалися наступні параметри: концентрація  $K_2Cr_2O_7$  – 3–28 мг/л, температура розчинів – 40 °С.

За період дослідно-промислової експлуатації установки, що продовжувалася протягом шести місяців, була виявлена надійність роботи установки. В процесі експлуатаційних випробувань система автоматики забезпечувала стабільну роботу установки в заданому режимі, при цьому якість оброблюваних виробів відповідала вимогам технічного контролю. В даний час ця установка знаходиться в промисловій експлуатації.

Фірмою “ЕНКА” (ФРН) розроблена нова технологія, що дозволяє очищати СВ гальванічних цехів від гідроксидів важких металів. Цей метод дає можливість видалення всіх частинок розмірами більше 0,1 мкм, тому він особливо придатний для відділення



дрібнодисперсних важкоосідаючих металів. СВ, що містять гідроксиди металів, прокачують через трубчасті мікропористі високопродуктивні мембрани з поліпропілену. На поверхні мембран осідає дрібнодисперсний осад гідроксидів металів, а очищена вода проходить через фільтр. Використовується зворотна промивка мембран, яка підтримує стабільну роботу системи.

На одному з промислових підприємств ФРН в 1983 р. була введена в дію система очищення гальванічних стоків від гідроксидів металів, що складається з 20 мембранних фільтрів із загальною робочою поверхнею 20 м<sup>2</sup>.

Продуктивність установки по воді – 5 м<sup>3</sup>/год. Установка забезпечує концентрацію СВ у співвідношенні 1:10. Концентрат, що містить біля 30 % осаду, обробляється на спеціально обладнаному фільтрпресі.

Розроблена технологія дозволяє повністю вирішити проблему очищення гальванічних стоків від дрібнодисперсних домішок [86].

#### 3.4. Реагентне очищення стічних вод

У практиці очищення СВ гальванічних цехів реагентний метод є класичним і найпоширенішим.

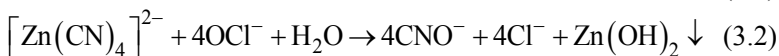
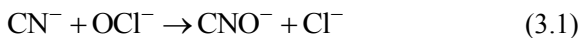
Процеси, які відбуваються при очищенні вод реагентним методом, можна поділити на три групи:

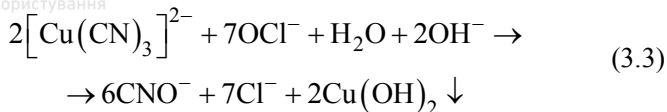
1) окислювальні і відновні процеси, в результаті яких утворюються нетоксичні або малотоксичні продукти;

2) перетворення домішок в нерозчинні у воді з'єднання з подальшим видаленням осаду;

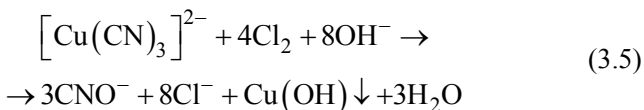
3) нейтралізація у воді кислот і основ.

Для знешкодження ціановмістких СВ застосовуються такі речовини: хлорне вапно, гіпохлорит кальцію, гіпохлорит натрію, рідкий хлор (Cl<sub>2</sub>). Високотоксичні ціаніди перетворюються в багато раз менш токсичні ціанати з подальшим їх гідролізом до карбонатів і амонію за допомогою гіпохлориту:

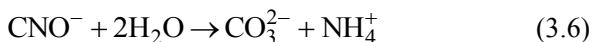




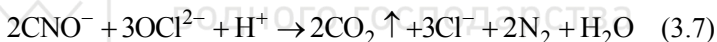
При окисненні рідким хлором відбуваються наступні реакції:



Реакції окиснення простих і комплексних ціанідів активним хлором протікають в лужному середовищі (pH 10,5–12,0). Ціанат-іони  $\text{CNO}^-$  гідролізуються (pH ≤ 6,5):



При надлишку гіпохлорит-іона протікає реакція:



Для усунення побічних реакцій утворення токсичного хлорціану, що виділяється,  $\text{HCl}$  необхідно нейтралізувати постійним додаванням лугу. При механічному або гідравлічному перемішуванні тривалість обробки СВ активним хлором складає 3–5 хвилин [6].

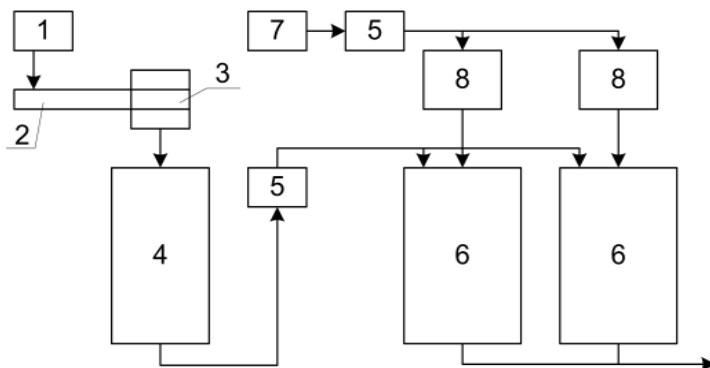
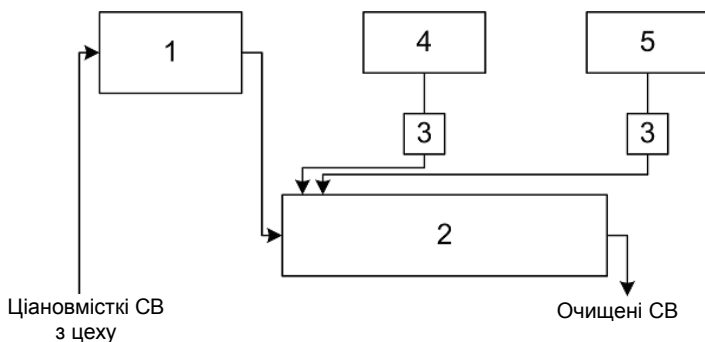


Рис. 3.6 – Технологічна схема знешкодження  
ціаністих СВ періодичним методом:

1 – ціаністий стік; 2 – скідний лоток; 3 – трап; 4 – усереднювач;  
5 – насоси; 6 – реактори; 7 – бак затвора; 8 – бачки дозувань



Технологічна схема очищення може бути періодичної (рис. 3.6) або безперервної (рис. 3.7) дії.



**Рис. 3.7 – Схема реагентного очищення ціановмістких СВ безперервної дії:**

**1 – усереднювач; 2 – камери реакції; 3 – дозатори; 4 – розчин лугу;**

**5 – розчин гіпохлориту**

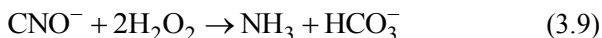
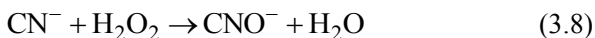
При очищенні за схемою періодичної дії СВ поступають в накопичувач, звідки подаються в реактор з безперервним перемішуванням, який обладнаний приладами автоматичного регулювання подачі реагентів до необхідного рН середовища. Після знешкодження СВ підводяться на ОС для нейтралізації і відстоювання.

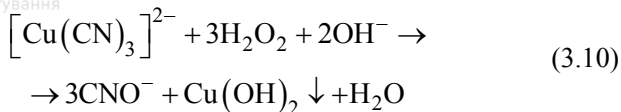
При очищенні за схемою безперервної дії СВ безперервним потоком через усереднювач поступають в камеру реактора, куди за допомогою автоматичного пристрою подаються необхідні реагенти до оптимального значення рН і вводиться розчин активного хлору. Далі СВ поступають на нейтралізацію для спільного очищення з кисло-лужними стоками.

Для окиснення ціанідів можуть бути використані і інші реагенти: перекис водню, перманганат калію, озон, кисень.

Використання перекису водню в якості реагенту [10], дозволило зменшити корозію устаткування, підвищити продуктивність установок, уникнути утворення токсичних проміжних і похідних продуктів.

Перекис водню окиснює ціаніди в реакціях:



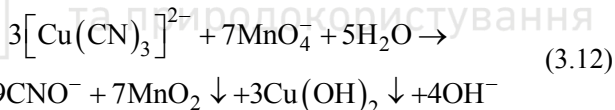


Оптимальне значення рН 10–11. Комплексні ціаніди окиснюються перекисом  $\text{H}_2\text{O}_2$  швидше і легше за прості ціаніди. Окиснення каталітично прискорюється у присутності сполук міді.

Обробка ціаномістких стоків перекисом водню проводиться в установках періодичної дії, аналогічних як для обробки СВ активним хлором. Трубопроводи, резервуари та інше устаткування, що знаходиться в тривалому контакті з  $\text{H}_2\text{O}_2$ , рекомендується виготовляти з полівінілхлориду або тефлону; резервуари для зберігання концентрованих розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  – з алюмінію, поліефірних пластиків або поліетилену [6].

Знешкодження невеликих об'ємів відпрацьованих електродів будь-якої концентрації можна проводити перманганатом калію.

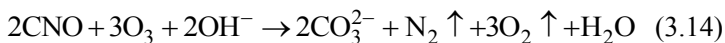
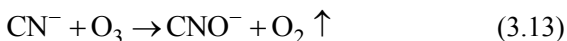
$\text{KMnO}_4$  окиснює ціаніди до ціанатів і кінцево до  $\text{CO}_2$  і  $\text{N}_2$ :



Оптимальне  $\text{pH} \geq 7$ . Точна підтримка реакційного середовища не потрібна.

Вживання для окиснення ціану озону дозволяє уникнути небезпеки утворення таких токсичних з'єднань, як хлорціан  $\text{CNCl}$ . Більш того, озон має більшу окиснюючу силу ніж хлор [11]. Озон активно реагує з ціанідами у слаболужному середовищі. Оптимальна величина  $\text{pH} \geq 10$ . Доза озону складає 1,8 мг на 1 мг ціанід-іону [12].

У слаболужному середовищі  $\text{O}_3$  швидко реагує з ціанідами, утворюючи ціанати, які, у свою чергу, окиснюються до карбонатів і  $\text{N}_2$ :



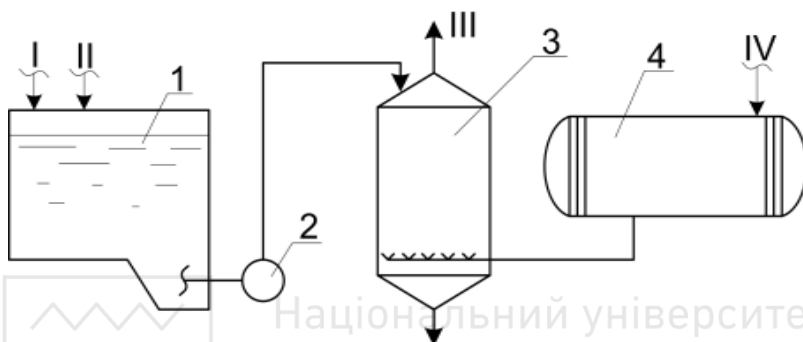
При окиснювальній деструкції ціаністих комплексів утворюються також гідроксиди важких металів. При підвищеній луж-





ності і низьких концентраціях ціанідів розпад  $O_3$  каталізується гідроксильними іонами. Для повноти та інтенсифікації реакції, зменшення витрати  $O_3$  необхідне безперервне видалення гідроксидів у вигляді осаду.

Принципова схема очищення ціановмістких СВ окисненням наведена на рис. 3.8.



На сумісну нейтралізацію з кислотно-лужними стоками

Рис. 3.8 – Схема очищення ціановмістких СВ окисненням озonom:

1 – усереднювач-накопичувач; 2 – насос;

3 – контактна колона; 4 – озонатор.

I – СВ з гальванічного цеху; II – розчин луку;

III – залишковий озон для повторного використання;

IV – осушене повітря

Також використовується контактна колонка з підведенням до СВ озонованого повітря протитечею через барботер. Оброблена вода перекачується через фільтр з активованим вугіллям. Передбачено автоматичне регулювання рН у СВ. Вітчизняні промислові озонатори ОПТ-12, ОПТ-315, ОПТ-510 випускаються серійно з продуктивністю по озону відповідно 1,6; 3,6; 8,0 кг/год.

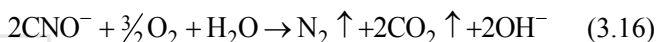
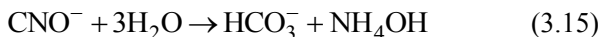
Висока вартість устаткування для синтезу озону компенсується порівняно низькою вартістю устаткування для хлорування: розподільних пристроїв, хлораторів, контактних резервуарів, складських приміщень, устаткування для дехлорування. Озон синтезується на місці при невеликих експлуатаційних витратах.

Досвід експлуатації показав, що при обробці вод, які містять до 500 мг/л ціанідів, його концентрація в обробленій воді не перевищувала санітарної норми 0,1 мг/л.



Зниження рН при озонуванні виробничих розчинів не перевищує 1–1,5, і необхідності в підлучуванні СВ не виникає [13].

Процес окиснення ціанідів киснем на активованому вугіллі складається з наступних операцій: абсорбція, безпосередньо окиснення, регенерація. Найчастіше для абсорбції ціанідів у вітчизняній практиці використовується вугілля АГ-3. Сорбовані ціаніди окиснюються розчинним киснем. Всі ціаніди як прості, так і комплексні, окиснюються до ціанатів. Ціанати блокують активні центри вугілля-каталізатора, що уповільнює процес і перешкоджає подальшому глибшому очищенню. Звільнення активних центрів вугілля відбувається при повільному гідролізі ціанатів та їх подальшому окисненні.



Реагентне середовище має рН 6–9. Тривалість контакту – не менше 30 хвилин.

Окиснення ціанідів СВ здійснюється в окиснювальній колоні, заповненій активованим вугіллем, при барботуванні насиченого розчину кисню. Регенерація активованого вугілля проводиться 10-процентним розчином соляної кислоти періодично 1–2 рази на рік. Принципова схема очищення представлена на рис. 3.9.

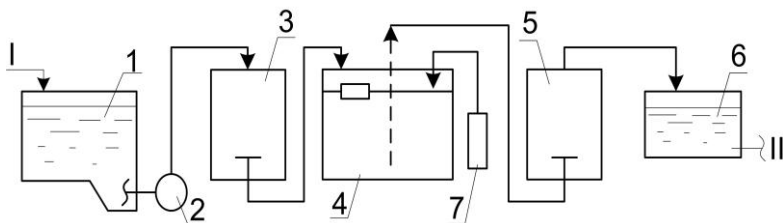


Рис. 3.9 – Схема очищення ціаномістких стоків  
киснем на активованому вугіллі:

- 1 – усереднювач-накопичувач; 2 – насос; 3 – механічний фільтр;  
4 – місткість для насичення води киснем; 5 – окиснювальна колона;  
6 – накопичувач стоків; 7 – балон з киснем.

I – СВ з гальванічного цеху;

II – знешкоджувані стоки на спільне очищення  
з кислотно-лужними стоками

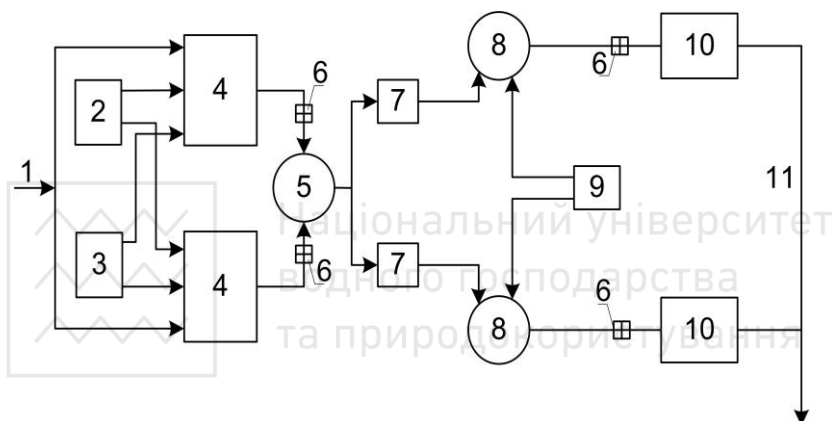


Як окиснювач ціанідів може бути використана також моно-надсірчана кислота (кислота Каро) [5]. Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Швидкість реакції прийнятна, якщо рН перевищує 9,5. Витрата кислоти Каро складає близько 24 г на 1 г  $\text{CN}^-$ .

Технологічна схема знешкодження хромових СВ представлена на рис. 3.10.



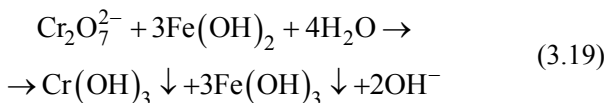
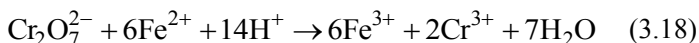
**Рис. 3.10 – Технологічна схема знешкодження хромових СВ:**  
1 – притока СВ; 2 – дозатор відновника хрому; 3 – дозатор сірчаної кислоти; 4 – реактори відновлення хрому; 5 – приймальний колодязь; 6 – датчики рН; 7 – насоси; 8 – камери реакції; 9 – дозатор вапняного розчину; 10 – відстійники; 11 – відведення знешкоджуваних СВ

Знешкодження здійснюють в три етапи. На першому етапі хромові стоки поступають в двосекційний реактор-усереднювач, підкислюються сірчаною кислотою до рН 3 і відновлюються реагентом. На другому етапі стік з усереднювача переходить в приймальний колодязь, з якого перекачується насосом в дві процесні камери з механічними мішалками, де нейтралізується вапняним розчином до рН 6,5–8,5. На третьому етапі стічні хромові води з камер поступають у відстійник для осадження гідроксиду хрому [7].

Відновлення  $\text{Cr(VI)}$  залізним купоросом може бути використане для знешкодження хромовмістких СВ з концентрацією  $\text{Cr(VI)}$  10–900 мг/л. На відміну від солей сірчистої кислоти від-



новлення Cr(VI) до Cr(III) сульфатами Fe(II) відбувається з достатньо високою швидкістю в широкому діапазоні рН середовища (в кислому, нейтральному, лужному) за реакціями:



У результаті реакцій відбувається чотириразове збільшення маси твердофазного осаду, який затримує до 98 % води. Для повного відновлення Cr(VI) до Cr(III) необхідний 5 %-процентний надлишок реагенту від стехіометричної кількості незалежно від початкової концентрації Cr(VI) [6].

Використання залізного купоросу у якості відновника хрому, замість дефіцитного і незручного для транспортування бісульфіту натрію на Новосибірському заводі точного машинобудування дало підприємству значну економію [17].

На рис. 3.11 показана схема нейтралізації залізним купоросом хромових СВ.

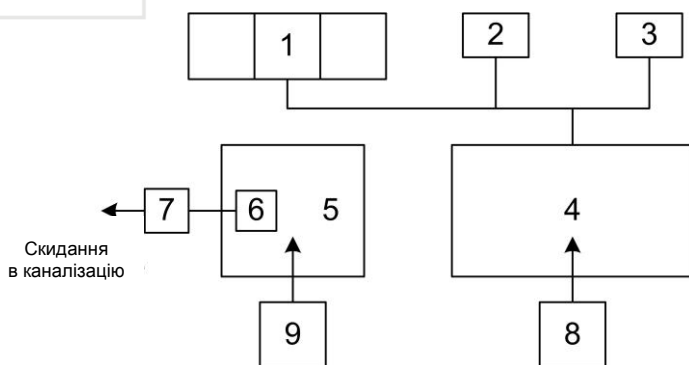


Рис. 3.11 – Схема нейтралізації СВ гальванічного цеху  
Новосибірського заводу будівельних машин:

- 1 – триступенева ванна холодної промивки; 2 – ванна гарячої промивки;
- 3 – ванна холодної промивки; 4 – бак для відновлення Cr(VI) до Cr(III);
- 5 – бак для нейтралізації кислотних стоків; 6 – реле поплавця включення насоса; 7 – насос для відкачування освітлених вод;
- 8 – бак з розчином залізного купоросу; 9 – бак з вапняним молоком



Хромовмісткі стоки з високою концентрацією (до 1 мг/л) Cr(VI) можна знешкоджувати перекисом водню. Відновлення Cr(VI) до Cr(III) здійснюється в кислому середовищі:



Для швидкого і повного протікання реакції необхідний значний надлишок  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Подальше осадження Cr(III) у вигляді гідроксиду проводиться NaOH в лужному середовищі. При pH 8 відбувається зворотна реакція окиснення Cr(III) до Cr(VI) надлишком  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Тому  $\text{H}_2\text{O}_2$  необхідно видаляти з реагентного середовища. Видалення досягається каталітичним розкладанням на активованому вугіллі, металевих каталізаторах або при взаємодії з твердим  $\text{MnO}_2$ .

Для осадження хрому можна використовувати також сульфід заліза, при додаванні якого хром осідає у вигляді сульфіду. Вживання даного методу можливе при лужній реакції СВ, оскільки в кислому середовищі відбувається виділення сірководню [18]. Перевага осадження хрому у вигляді сульфіду в тому, що осад має малу розчинність, хромати і біхромати видаляються без відновлення хрому (III), метали, що містяться в СВ, осідають у вигляді комплексних з'єднань [19].

Відновлення Cr(VI) до Cr(III) може бути здійснене відхідним газом, що містить  $\text{SO}_2$  [20]. Як інші реагенти для осадження шестивалентного хрому застосовують хлорид або гідроксид титану [21], аскорбінову кислоту, гідразин, гідроксиламін [22], ацетат барію, причому хром осідає у вигляді хромату барію, тобто без переходу Cr(VI) в Cr(III) [23].  $\text{BaCrO}_4$ , що виділився обробляють розчином NaOH і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з переходом  $\text{CrO}_4^{2-}$  у рідку фазу у вигляді  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  [24]. З метою скорочення витрат реагентів і зменшення об'єму осаду, що утворюється, відновлення і осадження хрому пропонується проводити розчином сірки в гідроксиді (NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) [25]. У випадку коли СВ мають pH 7,5...8,5 залишкова концентрація хрому становить 0,1 мг/л і менше [26].

У ФРН розроблений новий метод видалення IBM з СВ. СВ обробляються гідроксидом в поєднанні з карбонатом, наприклад, з содою в кількості 1 г/л, а потім додаються солі тривалентного заліза, наприклад, хлорид заліза. Ступінь очищення може бути підвищений за рахунок добавки високомолекулярного органічного флокулянта через певний час після початку неорганічної коагу-



ляції. Як органічні флокулянти застосовуються поліакриламід, поліміни [27].

Існує спосіб очищення СВ, що містять іони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , заснований на здатності металевого заліза відновлювати  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$  [28]. При цьому використовуються дешеві і доступні реагенти, зокрема промислові відходи заліза [29]. Висока ефективність очищення відпрацьованих розчинів з концентрацією  $\text{Cr(VI)}$  10–30 г/л досягається при використанні залізного скрапу [30].

З метою зниження витрат реагентів для відновлення  $\text{Cr(VI)}$  в промислових СВ можуть бути використані всі види відпрацьованих технологічних розчинів травлення сірчаною та соляною кислотами, а також хлорним залізом. Осадження гідроксиду хрому може бути здійснено відпрацьованими розчинами окисдування [31].

Реагентним методом видаляються і нітрити, присутні в СВ гальванічних цехів. Особливо високі концентрації нітритів в промивних водах після операцій воронування, гартування, а також після використання антикорозійних добавок.

Знешкодження нітритів досягається окисненням їх до нітратів і відновленням до вільного азоту.

Найвідоміший метод окиснення нітриту – обробка гіпохлоритом натрію в слабокислому середовищі. Підкислення проводиться розбавленою (1:3) сірчаною кислотою. Окиснення протікає за реакцією:



Для відновлення нітритів до азоту можна застосовувати кислі аміді вуглекислоти або моноамід сірчаної кислоти. При використанні кислих амідів вуглекислоти потрібне нагрівання розчину, тому найчастіше відновлення нітриту проводиться моноамідом сірчаної кислоти за реакцією:



Знешкодження нітритів шляхом відновлення їх до азоту є важкокерованим процесом. Звичайно цим способом знешкоджують висококонцентровані розчини в непроточних спорудах [4].

Знешкоджувати лужні ціаністи, хром- і нітритовмісткі стоки, а також інші лужні або кислі стоки перед випуском в каналізацію або водоймище нейтралізують до  $\text{pH} = 6,5\text{--}9$  і звільняють від ІВМ.



Ці задачі розв'язуються не завжди успішно, оскільки осадження різних металів відбувається при різних рН (табл. 3.10), і в той же час наявність в розчині різних ІВМ часто покращує умови їх осадження.

**Таблиця 3.10 – Значення рН для осадження різних ІВМ**

Іон металу	рН
$\text{Fe}^{3+}$	1,7–4,3
$\text{Fe}^{2+}$	5–7,5
$\text{Cr}^{3+}$	4,5–7,5
$\text{Cu}^{2+}$	5,5–8
$\text{Zn}^{2+}$	6,5–8,5
$\text{Ni}^{2+}$	6,5–9,3
$\text{Cd}^{2+}$	8–10

У більшості випадків об'єм кислих стоків гальванічних виробництв перевищує об'єм лужних стоків.

Для нейтралізації кислих стоків як реагент найчастіше застосовують розбавлений (20–30 %) їдкий натр (NaOH) завдяки простоті його дозування, швидкості розчинення та реакції, відсутності шламу, незважаючи на високу вартість.

Для нейтралізації великих кількостей СВ застосовують дешевий гідроксид кальцію у вигляді вапняного молока. Недолік застосування вапна – велика кількість шламу, що утворюється.

Для нейтралізації лужних стоків використовують сильні мінеральні кислоти – сірчану і соляну. Більше застосовується сірчана кислота, кислотність якої в два рази вища, ніж соляної, а вартість кислот однакова. Недоліками вживання сірчаної кислоти є підвищення температури при розчиненні і високий вміст сульфатів в нейтралізованих стоках, які можуть виявитися агресивними по відношенню до бетону. Сірчану і соляну кислоти розчиняють майже завжди в співвідношеннях відповідно 1:4 і 1:1.

Осадження металів проводиться, як правило, одночасно з нейтралізацією. У якості реагентів застосовують їдкий натр, вапно, соду. Важкі метали осідають у вигляді гідроксидів або важкорозчинних основних солей.

Величина рН розчину впливає не тільки на випадання металу з розчину в осад, але і на фізичні та хімічні властивості осаду.



Процес осадження IBM можна розділити на два етапи:

- 1) переведення IBM в нерозчинні і малорозчинні з'єднання, тобто утворення твердої фази;
- 2) седиментація, тобто відділення твердої фази від рідкої під дією сили тяжіння.

Перший етап процесу осадження IBM звичайно відбувається в реакторах.

Для відділення твердої фази застосовують відстійники, просвітлювачі, фільтри. Процесу седиментації, як правило, передують флокуляція і коагуляція, тобто обробка розчину різними реагентами, що сприяють утворенню великих пластівців і швидкому їх осадженню. В зарубіжній практиці перевага надається тільки флокуляції, оскільки для коагуляції потрібно багато реагентів і утворюється велика кількість осаду [4].

У цілях зниження витрат хімікатів рекомендується використовувати відпрацьовані розчини мінеральних кислот і лугів [32].

На рис. 3.12 наведена одна з принципових схем очищення СВ гальванічного цеху реагентним методом.

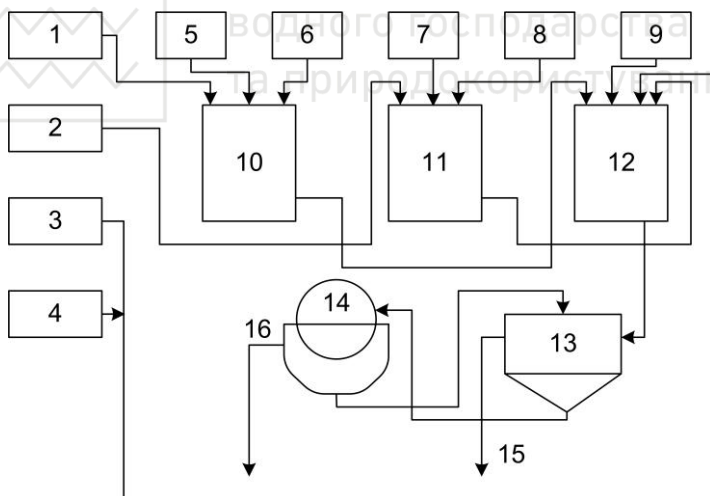


Рис. 3.12 – Схема очищення СВ гальванічного цеху реагентним способом:

- 1 – ціановмісткі стоки; 2 – хромовмісткі стоки; 3 – кислотні стоки;
- 4 – лужні стоки; 5 – луг; 6 – окислювач; 7 – сірчана кислота;
- 8 – бісульфіт натрію; 9 – вапно; 10 – очищення від ціанідів;
- 11 – очищення від хрому; 12 – нейтралізація; 13 – відстійник;
- 14 – вакуум-фільтр; 15 – відведення очищеної води;
- 16 – відведення зневодненого осаду





Схема може видозмінюватися залежно від об'єму стоків. Для гальванічних виробництв з об'ємом стоків менше  $20 \text{ м}^3/\text{год}$  доцільно застосовувати баки-накопичувачі і один реактор. При цьому спочатку знешкоджуються ціановмісткі стоки, потім хромовмісткі і, нарешті, стоки, що містять важкі метали. В цьому випадку доцільно використовувати фільтр-прес, оскільки шлам містить набагато меншу кількість вологи, ніж при розділенні на вакуум-фільтри [1].

Реагентний метод хоча і є дуже поширеним, але не може бути рекомендованим, так як має цілу низку проблем, які супроводжують його в процесі використання.

### 3.5. Мембранні методи очистки

Метод ультра- і гіперфільтрації застосовується для очищення рідких відходів, що містять іони хрому й інших важких металів. Застосування даного методу дозволяє одержати придатну для повторного використання чисту воду і сконцентровані забруднюючі речовини, які у ряді випадків легко утилізуються. Даний метод очищення доцільно застосовувати у якості локального очищення після промивних ванн. Це дозволяє використовувати в рециклі не тільки очищену воду, але і концентровані продукти. При очищенні рідких відходів АГЛ метод гіперфільтрації найбільш економічний для очищення стоків з високим солевмістом (10–15 г/л).

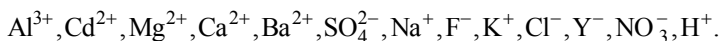
Напівпроникні мембрани є основною частиною будь-якого зворотноосмотичного або ультрафільтраційного апарату і значною мірою визначають не тільки технологічні показники процесу, але і технічні й експлуатаційні характеристики апаратів. Виготовляють напівпроникні мембрани з різних полімерних матеріалів, пористого скла, графітів, металевої фольги й інших матеріалів. Від матеріалу мембрани залежать її властивості (хімічна стійкість, міцність), а також значною мірою її структура.

За формою мембрани поділяються на листові, трубчасті та виконані у вигляді порожнього волокна. Листові мембрани виготовляють у вигляді стрічки. Трубчасті мембрани бувають двох видів: з розташуванням активного напівпроникного шару на зовнішній або на внутрішній поверхні мембранної трубки.

У вітчизняній практиці очищення рідких відходів АГЛ найбільше поширення одержали мембрани з ацетилцелюлози, стійкі



при тиску до 10 МПа, температурі 0–30 °С та рН 3 ÷ 8. При температурі 50 °С ацетилцелюлозні мембрани руйнуються. Стосовно іонів різних речовин для даних мембран можна навести наступний ряд селективності:



По розробкам ВНИИССА впроваджено дослідно-промислове виробництво мембран марок МГА (мембрани гіперфільтраційні ацетатні) і УАМ (ультрафільтраційні ацетатні мембрани). Характеристика мембран МГА (ТУ 6-05-221-322-77) і УАМ (ТУ 6-05-221-341-74) представлена в таблиці 3.11.

**Таблиця 3.11 – Характеристика ацетатних напівнепроникних мембран**

Марка мембрани	Продуктивність, л/м <sup>2</sup> за добу	Селективність, %	Середній діаметр пор, Å	Пористість, %
МГА-80	600	80	—	75 ± 3
МГА-90	350	90	—	те саме
МГА-95	250	95	—	—“—
МГА-100	150	97,5	—	—“—
УАМ-50м	29–58	—	< 50	75 ± 3
УАМ-100м	58–230	—	75 ± 25	те саме
УАМ-150м	230–690	—	125 ± 25	—“—
УАМ-200м	504–1370	—	175 ± 75	—“—
УАМ-300м	920–2450	—	250 ± 50	80 ± 3
УАМ-500м	1730	—	> 300	80 ± 3

Мембрани марок МГА й УАМ випускаються у вигляді стрічки довжиною до 25 м, шириною 0,4 м і товщиною в середньому 110 мкм. Найбільша допустима величина тиску рідини для мембран марок МГА – 10 МПа, а для мембран УАМ – 1 МПа.

Ацетатцелюлозні мембрани виготовляють ряд закордонних фірм, характеристики деяких з них представлені в таблиці 3.12.

Полімерні трубчасті ацетилцелюлозні мембрани виконуються на пористому каркасі. За кордоном трубчасті мембрани випускають фірми “Американ Стандарт”, “Філко-Форд” і “Абкор Дюрр”. В Україні та Росії роботи зі створення мембран і мембранних елементів велись у ВІНІИСС разом з іншими організаціями.



**Таблиця 3.12 – Характеристики зарубіжних ацетатцелюлозних мембран**

Фірма- виготовлювач	Тип мембрани	Середня продуктив- ність, л/м <sup>2</sup> за добу	Селектив- ність, %	Параметри	
				Тиск, МПа	Концент- рація, моль/л
“Істмен” (США)	RO-90	1360–1400	88–92	9,8	0,34
	RO-95	880–1360	92–96	9,8	0,34
	RO-97	552–880	96–97	9,8	0,34
	RO-98	350–552	97–99	9,8	0,34
“Кодак-Пате” (Франція)	KR-89	1140–1420	89	5,9	0,34
	KR-94	900–1140	94	5,9	0,34
	KR-97	650–900	97	5,9	0,34
“Дау Кемікал” (США)	–	360	99,9	5,9	0,59

Полімерні мембрани, виконані у вигляді порожнього волокна, можуть працювати при подачі розчину як усередину капіляра, так і до його зовнішньої поверхні. Внутрішній діаметр цих мембран коливається від 20 до 150 мкм при товщині стінки 10–50 мкм. Виготовляються волокна з ацетилцелюлози, ароматичного поліаміду й інших полімерів. За кордоном мембрани у вигляді порожніх волокон випускаються фірмами “Дюпон” і “Дау Кемікал”. У Росії технологія одержання напівпроникних волокон з ацетилцелюлози розроблена у ВІНІІВ.

Ацетилцелюлозні мембрани мають високі селективність і проникність, однак вони володіють низькою хімічною стійкістю в роботі з кислотами і лужними розчинами, мають малу механічну щільність і нестабільність характеристик при тривалій експлуатації. Для очищення кислих хромовмісних рідких відходів можливе використання полісульфонамідних мембран, селективність яких по Cr(VI) досягає 97 %. Недоліком ацетилцелюлозних МГА й УАМ є також те, що їх необхідно зберігати і транспортувати у вологому стані. При їх висиханні відбувається зменшення пористості і необоротна втрата проникності.

Схема очищення рідких відходів методом гіперфільтрації має свої особливості. Гіперфільтраційні установки виконані двоступеневий. На першому ступені відбувається концентрування рідких відходів, а отриманий концентрат повертається у виробництво. На другому ступені проводять додаткове очищення фільтрату пер-



шого. Для рідких відходів з підвищеною концентрацією  $C_d(VI)$  ( $> 0,5$  г/л) необхідне дворазове очищення методом зворотного осмосу.

Гіпер- і ультрафільтраційні апарати являють собою пристрої, що складаються з набору мембранних елементів і пристосувань, що забезпечують роботу. Апарати розділяються по виду мембранних елементів.

За конструктивними ознаками розрізняють плоскокамерні апарати: з елементами круглої і прямокутної форми, з центральним або периферійним відводом фільтрату, корпусної і безкорпусної конструкції.

Для плоскокамерних апаратів досить зручна блокова конструкція, що дозволяє збирати апарат у короткий час з виготовлених і випробуваних на заводі блоків, легко замінити блоки у випадку виходу їх з ладу. З готових уніфікованих елементів і блоків можна збирати апарати різної продуктивності.

Конструкції плоскокамерних апаратів надійні в експлуатації, дозволяють легко робити заміну мембран, а також не пред'являють жорстких вимог до вмісту зважених речовин в оброблюваній воді.

У таблиці 3.13 наведена технічна характеристика зворотноосмотичної установки УРЖ-500 з використанням плоскокамерного мембранного апарата.

**Таблиця 3.13 – Характеристика зворотноосмотичної установки УРЖ-500**

Показник	Одиниця виміру	Значення
Робочий тиск	МПа	4–6
Подача насоса	л/год	не більш 600
Вихід по фільтрату	л/год	не більш 500
Солевміст	%	90–96
Робоча площа мембрани	м <sup>2</sup>	40–42
Температура розчину	°С	не більш 30
pH розчину	од	4–7
Потужність	кВт	3
Габаритні розміри	мм	1300 × 900 × 2000
Маса	кг	1500

Конструкції апаратів даного типу розроблені у ВНИИВОДГЕО, МХТІ ім. Д.І. Менделєєва, НИИКВОВ. За кордоном – фірмами “Аероджет Дженерал Корпорейшен” (США) і “Де Данске Суккер-фабриккер” (Данія).



Апарат рулонного типу являє собою напірний корпус у вигляді труби діаметром 7–20 см і довжиною 1–9 м, всередині якого розміщені мембранні елементи рулонного типу.

Апарати рулонного типу мають високу щільність укладання мембран, у них легко здійснюється зміна мембранних елементів, однак їх застосування стримується необхідністю ретельного очищення вихідної води від колоїдних і завислих речовин і більш високою вартістю апаратів у порівнянні з плоскокамерними.

Технічна характеристика зворотноосмотичної установки УРЖ-1200 з використанням мембранних елементів рулонного типу ЕРО 3,0/400 представлена в таблиці 3.14.

**Таблиця 3.14 – Технічна характеристика установки УРЖ-1200**

Показник	Одиниця виміру	Значення
Робочий тиск	МПа	4–5
Подача насоса	л/г	1200
Вихід по фільтрату	л/г	не більш 1000
Солеміст	%	не менш 90
Кількість мембранних елементів	шт.	40
Робоча площа мембрани	м <sup>2</sup>	25–28
Ступінь концентрування	раз	не менш 50
Температура розчину	°С	не більш 30
pH розчину	од.	4–7
Споживана потужність	кВт	5
Габаритні розміри	мм	1800 × 1200 × 1800
Маса	кг	1700

На основі вітчизняних матеріалів у ВНИИВОДГЕО розроблений рулонний апарат з мембранами марки МГА. За кордоном рулонні апарати розробляються фірмами “Галф Дженерал Атомік”, “Дорр Олівер”, “Істман – Кодак” (США).

Трубчастий апарат складається з корпусу, всередині якого покладені трубчасті мембранні елементи, виконані з пористих трубок (пластмасових, керамічних, металічних) діаметром 6–30 мм. В апаратах цього типу можуть використовуватися також стрижневі і концентричні мембранні елементи.

Апарати трубчастого типу мають низьку матеріалоемність, просту конструкцію, що дозволяє проводити інтенсивне промивання мембранної поверхні. До недоліків таких апаратів варто віднести порівняно невисоку щільність укладання мембран і неможливість заміни мембран в окремих елементах.



У виробничому об'єднанні “Техенергохімпром” розроблений збільшений блок (БРМ-Т) з 36 трубчастими елементами. Краснодарським ПКБ Пластмаш разом з УкрИИПВом створений ультрафільтраційний трубчастий блок (БЭСУ) із семи елементів довжиною 2 м. За кордоном апарати трубчастого типу випускаються фірмами “Хавенс”, “Американ Стандарт”(США) і “Абкор Дюр” (США).

Апарат з порожніми волокнами складається з полімерних трубок діаметром 50–200 мкм (внутрішній діаметр 30–120 мкм), вміщених у напірний корпус. Кінці волокон за допомогою епоксидної пробки виведені в торцеву сторону апарата. Апарати цього типу поділяються на конструкції з подачею оброблюваної рідини в порожнину волокон і з подачею до поверхні волокон. Дані апарати мають найбільшу робочу поверхню мембран (20000 м<sup>2</sup>). Основний недолік – необхідність ретельного очищення стічних вод, що подаються на установку, від завислих речовин, а також труднощі виявлення і заміни ушкоджених волокон.

Останнім часом спостерігається помітна тенденція до поширення апаратів з порожніми волокнами. У ВНИИ ВОДГЕО і ВНИИВ був створений апарат ВІТАК з підведенням води, що очищається, до зовнішньої поверхні порожніх волокон. Фірма “Дюпон” (США) випускає аналогічні апарати. Установки В-9 і В-10 цієї фірми широко застосовуються для очищення промивних вод гальванічного виробництва. Їх продуктивність досягає 325 м<sup>3</sup>/добу. Установки на основі апаратів У-9 випускають такі фірми: Ельга” (Англія), “Стилмас” (Італія), “Паттерсон Кенди” (Англія), “Дегремон” (Франція).

Основним устаткуванням установок крім мембранних апаратів є насоси і фільтри.

Насоси забезпечують тиск і рух розчинів. Вони можуть бути поршневі, гвинтові та відцентрові. В установках малої продуктивності використовуються одноплунжерні насоси – дозатори марки НД. Насоси цієї серії дозволяють регулювати подачу вихідної води, однак створюють пульсуючий потік, у зв'язку з чим виникає необхідність застосування демпферів. В установці по обробці хромовмісних промивних вод як демпфери використовуються високонапорні ємності, заповнені водою.

Для попередньої обробки води в ультра- і гіперфільтраційних установках застосовуються різні піщані, сітчасті, целюлозні й інші фільтри. Для вітчизняних установок з мембранними апаратами в Техенергохімпромі розроблений високошвидкісний само-



очисний фільтр, що відрізняється від існуючих тим, що обладнаний промивним пристроєм, який автоматично включається в роботу при підвищенні опору на фільтруючій сітці до заданої величини.

### **3.6. Очищення ціан- і хромовмістких рідких відходів**

Очищення ціан- і хромовмістких рідких відходів виконується на установках періодичної і безперервної дії. При очищенні за схемою періодичної дії стоки надходять в нагромаджувач, звідки подаються в реактор з безперервним перемішуванням, що обладнаний приладами автоматичного регулювання подачі реагентів до необхідного рН середовища. Після знешкодження вода відводиться на нейтралізацію і відстоювання.

При очищенні за схемою безперервної дії рідкі відходи безперервним потоком через нагромаджувач надходять у камеру реактора, куди за допомогою автоматичного пристрою подаються необхідні реагенти до оптимального значення рН середовища. Далі знешкоджена вода змішується з кислотно-лужними стоками і направляється на нейтралізацію і відстоювання.

Як реагенти для окиснення ціанідів використовують хлорне вапно  $\text{CaOCl}_2$ , гіпохлорит кальцію  $\text{Ca(OCl)}_2$ , гіпохлорит натрію  $(\text{NaOCl})$ , рідкий хлор  $\text{Cl}_2$ , перманганат калію  $\text{KMnO}_4$  і перекис водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При знешкодженні хромовмістких рідких відходів у якості відновлювача  $\text{Cr(VI)}$  використовують сульфідні реагенти: сульфід натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , бісульфід натрію  $\text{NaHSO}_3$ , піросульфід натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , а також залізний купорос і перекис водню.

При використанні таких реагентів, як перманганат калію і перекис водню, використовуються, як правило, установки тільки періодичної дії. Трубопроводи, резервуари й інше устаткування, що знаходиться в тривалому контакті з  $\text{H}_2\text{O}_2$ , рекомендується виготовляти з полівінілхлориду або тefлону; резервуари для збереження концентрованих розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  – з чистого алюмінію, поліефірних пластиків або поліетилену.

Устаткування, застосовуване при очищенні вод за схемою постійної або періодичної дії, поділяється на нагромаджувачі, змішувачі, процесні камери, відстійники, реагентне господарство. Ко-



рисні ємності нагромаджувачів повинні бути розраховані за графіками припливу стічних вод і коливань концентрацій у них. При відсутності графіків допускається об'єм нагромаджувачів приймати при безперервній роботі споруд не менше двогодинного припливу стічних вод, а при періодичній дії споруд – не менший чотиригодинного припливу. Число секцій нагромаджувачів приймається не менше двох (обидві робочі). Перемішування стічних вод в нагромаджувачах передбачається за допомогою стиснутого повітря, механічних мішалок або насосів. При очищенні ціановмістких стоків варто передбачати механічне або гідравлічне перемішування. Перемішування стисненим повітрям не рекомендується, тому що при цьому відбувається викид ціаністих сполук в атмосферу.

Розмішувати нагромаджувач необхідно, як правило, у приміщенні станції нейтралізації. Перекриття нагромаджувача забороняється використовувати для розміщення устаткування. Кожен нагромаджувач повинен бути обладнаний показчиками рівня, вентиляційними трубами, при перемішуванні стисненим повітрям – витяжною вентиляцією.

Змішувальні пристрої застосовуються для швидкого і рівномірного розподілу реагентів в оброблюваних стоках. Розрахунок змішувальних пристроїв і їх конструкцію варто приймати у відповідності до СНиП 2-04.02-84. Найбільш оптимальна тривалість контакту стоків з реагентами для кислих і лужних рідких відходів – 5–10 хв, для хромовмістких – не менше 30 хв. Кількість змішувачів повинна бути не менш двох (робочі).

Об'єм робочих камер, розраховується відповідно до часу, необхідного для завершення хімічних реакцій, і приймається рівним 30-хвилинному припливові при безперервному очищенні, а при технологічній схемі періодичної дії дорівнює годинному припливу.

При об'ємі рідких відходів до 15–30 м<sup>3</sup>/год і періодичній схемі, камери сполучаються зі змішувачами. Конструкції змішувачів і камер реакцій не повинні допускати можливості осадження суспензії і реагентів.

Для перемішування суміші реагентів і рідких відходів, а також в якості реакторів використовуються апарати з перемішувальними пристроями. Вони являють собою зварені циліндричні ємності зі фігурними кришками з встановленими на них пристроями, що перемішують рідину (пропелерною або рамною мішалкою) і оснащені штуцерами для приєднання різних технологічних трубопроводів. Дно апаратів із пропелерними мішалками виконується





плоским, з рамними мішалками – конусним. Привід мішалок здійснюється від вертикального електродвигуна з редуктором. Апарат виконується з вуглецевої сталі марки ВМСт3 і кислотостійкої сталі марки 08Х18Н10П. Технічна характеристика апаратів наведена в таблиці 3.15.

**Таблиця 3.15 – Характеристика апаратів із перемішувачами**

Тип апарата	Місткість, м <sup>3</sup>	Розмір, мм				Частота обертання мішалки, об/хв	Електродвигун		
		<i>d</i>	<i>D</i>	<i>H</i> <sub>1</sub>	<i>H</i>		Марка	Потужність, кВт	маса, кг
З конічним дном і рамною мішалкою	6,3	1800	1700	4300	3000	32	АО 51-4	4,5	2,4
	8	200	1900	4500	3250		АО 52-4	7	2,8
	10	2200	2120	4700	3350		АО 52-4	7	3,4
	12	2400	2240	5000	3700		АО 52-4	7	3,7
З плоским дном і пропелерною мішалкою	6,3	1800	600	4300	2600	180	АО 51-4	4,5	2,3
	8	200	600	4900	2600		АО 51-4	4,5	2,7
	10	2200	710	5000	2600		АО 52-4	7	3,3
	12	2400	800	4800	2800		АО 52-4	7	3,7
З лопатковою мішалкою	2,5	1400	950	3040	1640	185	АО 41-4	1,7	0,94
	5	1800	1250	3500	2000		АО 52-4	2,8	1,3
	10	2200	850	9280	2590		АО 51-4	4,5	2,1

Апарати з перемішувачами великої ємності випускаються місткістю 8; 10; 12,5; 16; 20; 25 і 32 м<sup>3</sup>. Ці апарати обладнуються турбінними, лопатевими або пропелерними мішалками. Мішалки (крім пропелерної) виконуються розбірними. Апарати виконуються з вуглецевої сталі марки ВМСт3 або двошарових сталей марок ВМСт3 і 08Х18Н10Т.

Апарати з перемішувачами випускаються Моршанським і Пензенським заводами хімічного машинобудування за каталогами ЦИНТИХімнефтемаш.

Як камери реакції можливо також застосування вихрових камер пластівчастих утворень, застосовуваних у системах підготовки води.



Відстійники призначені для виділення з оброблюваних стоків гідроксидів металів разом з іншими елементами забруднень.

Конструктивно відстійники можуть бути вертикальними або горизонтальними. Допускається застосування тонкошарових блоків. Число відстійників приймається не менше двох (обидва робочі). Розрахунок відстійників варто виконувати відповідно до СНиП 2–04.03–85.

Кількість реагентів варто приймати не менше, ніж на 7 діб роботи. Місячний запас реагентів повинен зберігатися на центральному складі.

З метою зменшення довжини реагентопроводів та інших комунікацій установка для готування розчинів реагентів повинна розміщуватися найближче до споруд, у яких виконується обробка рідких відходів.

Збереження запасів твердих сипучих реагентів передбачається в тарі постачальника. Збереження водних розчинів реагентів, що витрачаються протягом доби або зміни, передбачається у видаткових баках, виготовлених з вуглецевої сталі ВМСт 3, X18H10T, алюмінію або з інших стійких до корозії матеріалів. Випуск таких ємностей забезпечується заводами хімічного машинобудування за каталогами ЦИНТИХімнефтемаш. Діапазон ємності від 1 до 32 м<sup>3</sup>.

Для збереження їдкого натру на складах реагентів використовуються баки марки БЕ-30, виготовлені з вуглецевої сталі без антикорозійного покриття. При встановленні бака на відкритому повітрі необхідна теплова ізоляція. Подача їдкого натру з бака виконується стисненим повітрям.

Для збереження концентрованої сірчаної кислоти на складах реагентів використовуються баки марки БЕ-15, виготовлені з вуглецевої сталі без антикорозійного покриття. Подачу кислоти з бака рекомендується робити під вакуумом.

**Таблиця 3.16 – Технічні характеристики баків для збереження рідких реагентів**

Показник	Одиниця виміру	Бак	
		БЕ-30	БЕ-15
Об'єм бака	м <sup>3</sup>	30	15
Тиск: – робочий; – пробний; – гідравлічний	кгс/см <sup>3</sup>	6 9	6 9



Маса:			
– власне бака;	т	4,84	3,26
– навантажувальна		50	30

Характеристики баків БЕ-30 і БЕ-15, що випускаються таганрозьким заводом “Красный котельщик” наведені в таблиці 3.16.

Технічна характеристика балонів типу Е наведена в таблиці 3.17. Балони випускаються Маріупольським заводом ім. Ілліча і Первоуральським новотрубним заводом.

**Таблиця 3.17 – Технічна характеристика балонів типу Е**

Місткість, л	Довжина, мм	Маса, кг
20	770	34
25	925	40,5
27	985	43
30	1080	47
33	1170	51
36	1265	55
40	1390	60
45	1545	66,5
50	1700	73
55	1855	79,5

Для перевезення і збереження стиснутих або зріджених газів, застосовуваних для очищення ціановмістких стоків (хлор, кисень), використовуються балони типу Е, виготовлені з вуглецевої сталі.

Тиск середовища в балоні до 200 кгс/см<sup>2</sup>. Балони поставляються з вентилями. Вентилі хлорних балонів сталеві з правим різьбленням випускного штуцера.

Для збереження і транспортування рідкого хлору використовуються бочки (контейнери), що можуть використовуватися і як випарники хлору. Бочки обладнуються спеціальними штуцерами для відводу як рідкого, так і газоподібного хлору. Технічна характеристика цих бочок наведена в таблиці 3.18.

**Таблиця 3.18 – Технічна характеристика бочок (контейнерів) для рідкого хлору**

Параметр	Одиниця виміру	Обсяг бочки (контейнера), л.		
		500	800	1000
Маса тари	кг	428	660	970
Маса рідкого хлору	кг	640	1000	1250
Об'єм рідкого хлору	л	410	600	800
Робочий тиск	кгс/см <sup>2</sup>	15	15	15



Приготування водних розчинів реагентів здійснюється в ємностях, призначених тільки для даного виду реагенту. Для цих цілей можуть застосовуватися апарати з перемішувачами пристроями.

Подача реагентів з баків готування розчинів у видаткові баки може виконуватись як самотливом, так і по трубопроводах з напором 1,5–3 м стовпа рідини.

Дозування реагентів здійснюється як самотливим способом за допомогою різного типу дозаторів, так і напірним за допомогою насосів-дозаторів.

Найбільш часто застосовуються поплавкові дозатори, кількість реагенту в яких забезпечується діафрагмою визначеного діаметра, що розраховується для заданого режиму. Їх технічні характеристики наведені в таблиці 3.19.

**Таблиця 3.19 – Технічна характеристика поплавкових дозаторів**

Марка дозатора	Реакція реагенту	Максимальна витрата реагенту м <sup>3</sup> /год	Розмір, мм					Маса, кг
			<i>d</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>b</i>	<i>d</i> <sub>1</sub>	
ПДк-40	Кисла	0,9	40	150	35	110	20	3,68
ПДк-60		2,2	60	150	45	150	38	4,08
ПДк-70		2,5	70	150	55	200	50	5,66
ПДш-32	лужна	0,9	32	150	35	105	20	4,27
ПДш-50		2,2	50	150	45	150	38	5,28
ПДш-70		6,5	70	150	55	210	40	7,36

**Таблиця 3.20 – Основні технічні характеристики дозувальних насосів**

Марка насоса	Подача, м <sup>3</sup> /год	Напір, м	Марка електродвигуна	Маса агрегату, кг
НД 100/10	0,1	100	BAO-071-4	48
			АОЛ-21-4	33
НД 630/10	0,63	100	BAO-21-4	120
			AT2-21-4	107
НД 1000/10	1,0	100	BAO-31-4	150
			AT2-31-4	132
НД1 600/10	1,6	100	BAO-32-4	239
			AT2-32-4	221
НД 2500/10	2,5	100	BAO-32-4	245
			AT2-32-4	227



Дозаторні насоси (для подачі дозованих витрат розчинів і суспензій реагентів) постачаються з електродвигунами в звичайному і у вибухобезпечному виконанні. Регулюючий механізм забезпечує плавну безступеневу зміну подачі від 2,5 до 2500 л/год. Похибка дозування не перевищує 0,5 %. Насоси-дозатори можуть поєднуватися в дво- і багатоплунжерні агрегати з приєднанням до одного електродвигуна, створюючи дозаторні агрегати (ДА).

Такими агрегатами можна одночасно дозувати два або три реагенти. Основні технічні характеристики дозаторних насосів НД, що випускаються заводами “Риґахиммаш”, наведені в таблиці 3.20.

В ВНИИВОДГЕО розроблено дозатор вапняного молока бункерний автоматичний п'яти типорозмірів: ДИМБА-1, ДИМБА-2, ДИМБА-10, ДИМБА-20 і ДИМБА-40.

Цифра, що входить у марку дозатора, означає межу продуктивності (найбільша доза реагенту).

Для дозування газоподібного хлору, готування і подачі до місця використання хлорної води для знешкодження ціановмістких стічних вод встановлюють хлоратори. Найбільш поширеними є хлоратори вакуумного типу, що унеможливають витік хлору в приміщення, де вони встановлені. У таблиці 3.21 наведена технічна характеристика хлоратора марки ЛОНИИ-100.

**Таблиця 3.21 – Характеристика хлоратора ЛОНИИ-100 (ежекторний тип)**

Показник	Одиниця виміру	Величина
Тиск хлору максимальний (до редукційного клапана)	кгс/см <sup>2</sup>	3,5
Тиск хлору робочий (після редукційного клапана)	кгс/см <sup>2</sup>	0,2
Продуктивність з використанням ебонітового поплавка	кг/год	1,28–8,1
Продуктивність з використанням дюралюмінієвого поплавка	кг/год	2,05–12,8
Витрата води при продуктивності по хлору 1–4 кг/л	м <sup>3</sup> /год	2
Витрата води при продуктивності по хлору 5 кг/л	м <sup>3</sup> /год	3,5–5,4
Витрата води при продуктивності по хлору 10 кг/л	м <sup>3</sup> /год	7,2–8
Маса	кг	32



Крім нього можуть використовуватися вакуумні хлоратори системи Л.А. Кульського, що випускаються трьох типорозмірів з модифікаціями по продуктивності (ЛК-10 – малий, середній, великий; ЛК-11 – середній; ЛК-12 – великий), і вакуумні хлоратори ХВ-11 системи Н.И. Вечерського, що випускаються продуктивністю по хлору від 0,05 до 20 кг/год.

Для невеликих установок випарювання хлору здійснюється безпосередньо в тарі, у якій він зберігається; якщо потрібно більше 30 кг/год хлору, застосовують випарювачі зі штучним підігрівом. Останні поділяють на ємнісні і змієвикові. Ємнісні випарювачі являють собою нестандартизоване устаткування. Змієвикові випарювачі виготовляються Дніпродзержинським котельно-зварювальним заводом продуктивністю 25 і 50 кг/год.

Устаткування, трубопроводи, арматура і прилади, що знаходяться в контакт з агресивними реагентами, повинно бути виконано корозійностійким.

Для перекачування розчинів агресивних реагентів, що не містять абразивних часток, застосовуються насоси марок Х0 і АХ, проточна частина яких виконана з хромопідкелевої сталі марок 10Х18Н9ТЛ і Х18Н10Т (індекс К); для перекачування хлоровмістких реагентів застосовуються насоси тих же марок, але виготовлені з висококремнієвого чавуну марки С-15М4.

Труби для транспортування хлоровмістких реагентів виконуються з нержавіючих хромопідкелевих сталей марки 10Х18Н9ТЛ і Х18Н10Т, вінілпласту, поліетилену, фторопласту, скла. Для інших реагентів – з вуглецевих сталей. Для трубопроводів реагентного господарства застосовується арматура з пластмас (вінілпласт, поліетилен), фторопласту, кераміки, порцеляни, а також сталева і чавунна арматура, що футерована пластмасами або кислото- і лугостійкою гумою.

Для транспортування водних розчинів, приготовлених із твердих і сипучих реагентів, діаметр труб варто приймати не менше 25 мм для очищеного продукту і не менше 50 мм – для неочищеного. Варто передбачати можливість періодичного промивання (прочищення) усіх реагентопроводів. Кути повороту повинні виконуватися радіусом, рівним не менше п'ятьом діаметрам труби.

До реагентних способів очищення можна віднести і метод окиснення ціанідів із застосуванням озону, що придатний для знешкодження великих обсягів ціановмістких рідких відходів.



Рідкі відходи, що містять ціаніди, подаються насосом з накопичувача у верхню частину контактної колони. Озоноване повітря надходить протитікотно через барботажний пристрій. Озонування ведеться до необхідного залишкового вмісту ціанідів у воді, після чого очищена вода змішується з кислотно-лужними стоками і подається на нейтралізацію.

Параметри колон для окиснення ціанідів: інтенсивність аерації 25 м<sup>3</sup>/год озонованого повітря на 1 м<sup>2</sup> площі перетину; висота озонованого шару в колоні 2,5–3,0 м.

Озонаторна установка ОП-121 з комплектуючим устаткуванням має наступні характеристики. Озонатор розрахований на живлення від мережі змінного струму напругою 380 В і частотою 50 Гц. Повітря, що подається на озонування, повинно мати вологовміст не вище 30 мг/м<sup>3</sup>, а ступінь забруднення повітря повинен бути не нижче I класу (ГОСТ 17433–72).

Основні технічні характеристики озонаторів, що використовувались в колишньому СРСР, наведені в таблиці 3.22.

**Таблиця 3.22 – Технічні характеристики озонаторів трубчастого типу**

Тип	Номінальна продуктивність по озону, кг/л	Концентрація озону в озоноповітряній суміші, %	Середня витрата повітря, м <sup>3</sup> /год	Витрата холодної води, м <sup>3</sup> /год	Напруга на електродах, кВ	Виробник
ОП-4	1	16–17	40	1	10	“Курганхиммаш”
ОП-6	2	14–16	80	3	10	—“—
ОП-121	1,6	14–16	120	10	16	—“—
ОП-315	3,8	12–14	300	30	18	—“—
ОП-510	6	12–14	450	50	18	—“—
“Шуази”	8,3	18–20	450	45	20	“Трейлигаз” (Франція)

Для очищення малих обсягів ціановмістких стічних вод використовуються озонатори ОКН35, ОКН100 і ОКН500 продуктивністю відповідно 0,035; 0,1 і 0,05 кг/год, виготовлені в Чехії підприємством “Klavopolska strojirna” у комплекті з повітроочисним і електротехнічним устаткуванням.

Заводом Дзержинського “Німхіммаш” випускаються лабораторні озонатори продуктивністю 7; 8; 15; 70; 300; 500 і 1000 г/год.



Електрохімічні методи для очищення рідких відходів АГЛ можна поділити на чотири основні категорії:

- електрохімічного відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$  із застосуванням розчинних анодів;
- електрохімічного відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$  із застосуванням нерозчинних анодів;
- електрохімічного окиснення ціанідів;
- електродіалізу;

Сутність методу електрохімічного відновлення з використанням розчинних сталевих анодів полягає у відновленні хромат- і біхромат-іонів іонами двовалентного заліза, що переходять у воду при електролітичному розчиненні сталевих анодів, а також утворенні при цьому гідроксидом заліза. Поряд з цим відбувається утворення гідроксидів хрому, заліза й інших важких металів (цинк, мідь, нікель та ін.), що утримуються в рідких відходах. Крім того, іони важких металів сорбуються пластівцями гідроксиду заліза і гідроксиду хрому [6].

Технологічна схема установки для очищення хромовмістких рідких відходів включає електролізер з витяжною вентиляцією для відводу газоподібного водню, що утворюється в процесі електролізу на катоді, ємності готування лужного реагенту (для коректування рН) і розчину  $\text{NaCl}$  (для коректування електропровідності), а також апарати для просвітлення або фільтрування води.

Електролізери для відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$  можуть бути діафрагмового або бездіафрагмового типу. В якості діафрагми використовують пористі синтетичні матеріали та іонообмінні мембрани. За способом подачі оброблюваної рідини електролізери поділяються на прямотечійні і протитечійні. У прямотечійних апаратах напрямок руху СВ збігається з напрямком осадження домішок, у протитечійних апаратах напрямки руху оброблюваної рідини й осадження домішок протилежні. По конструктивному оформленню електролізери можуть бути у вигляді електролізних ванн, прямокутні, циліндричні, колонні, барабанні, конічні, трубчасті й інших форм з горизонтально, вертикально і похило розташованими електродами. Електроди можуть бути пластинчасті, циліндричні, кільцеві, стрижневі, гофровані, перфоровані, стружкові, гранульовані. Вибір типу електродів залежить від конструкції апаратів, умов і характеру утворення пластівців, гідродинамічної структури потоків та інших факторів.





Електролізні ванни являють собою прямокутні ємності, у яких паралельно один одному розташовані пластинчасті розчинні електроди. Ці апарати бувають однокамерними (односекційними) і багатокамерними (багатосекційними). Колонні апарати виготовляють одно- і багатоемнісними, оснащеними різними системами електродів. Барабанні апарати складаються з порожнього циліндричного барабана з нерухомими дисковими або обертовими електродами. Конічні апарати виконуються у вигляді зрізаних конусів, причому корпус служить катодом, а внутрішній електрод – анодом. Міжелектродний зазор регулюється шляхом вертикального переміщення анода. У трубчастих апаратах одним електродом є відрізок трубопроводу, іншим може служити коаксіально встановлений стрижень або перфорований диск, затиснутий між двома фланцями.

У практиці очищення стічних вод гальванічного виробництва найбільшого поширення набули електролізні ванни з вертикально розташованими електродами і вертикальним (висхідним) або горизонтальним рухом оброблюваної води.

Прикладом бездіафрагмових електролізерів можуть служити конструкції апаратів, розроблені Українським інститутом інженерів водного господарства і застосовувані для перетворення IBM у рідких відходах АГЛ.

Електролізер зі спадаючим рухом рідини в міжелектродному просторі застосовується при концентрації  $\text{Cr(VI)}$  у вихідній воді нижче допустимої, обумовленої залежно від сумарної концентрації солей (іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) відповідно до таблиці 3.23.

**Таблиця 3.23 – Допустима концентрація  $\text{Cr(VI)}$  залежно від солемісту води**

Солеміст, мг/л	80– 150	150– 200	200– 300	300– 400	400– 500	500– 700	700– 900	900– 1200
Концентрація $\text{Cr(VI)}$ , мг/л	5	10	15	20	30	40	50	60

Електролізер з непроточною камерою електролізу застосовується при підвищених концентраціях хрому у вихідній воді, а також специфічних іонів, схильних до утворення відкладень ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та ін.)

Електролізер функціонує в такий спосіб. Трубопроводом вода надходить у прийомну кишеню, далі в камеру змішування і в камеру електролізу. Проходячи в міжелектродному просторі електродної



системи в результаті розчинення анодів вода насичується іонами Fe(II), що відновлюють Cr(VI) до Cr(III), а також пухирцями водню.

Крім того, у камері електролізу відбувається обробка води за рахунок продуктів електродних реакцій на катодах. У сполучній камері вода додатково під'єднується розчином поданим по трубопроводу і потім надходить у камеру “газового шару”, де відбувається утворення і збільшення флотокомплексів. Розподільна щілина служить для подачі води у флототатор для подальшого очищення. Продукти руйнування електродів, а також відкладення, що утворились, потрапляють в осадову частину, звідки періодично видаляються по трубопроводу.

На основі пластинчастих електролізерів розроблене типове устаткування, що випускається малими серіями стосовно до розроблюваних проектів комплексних очисних споруд. Продуктивність таких установок складає від 8 до 20 м<sup>3</sup>/год. Електродні блоки можуть комплектуватися з використанням залізних, алюмінієвих анодів або їхнього сполучення. Основні технічні характеристики установок наведені в таблиці 3.24.

**Таблиця 3.24 – Технічні характеристики установок для електрохімічного очищення хромовмістких стічних вод**

Показник	Одиниця виміру	Продуктивність установки, м <sup>3</sup> /год	
		8	20
Продуктивність електролізного осередку	м <sup>3</sup> /год	4	4
Кількість робочих осередків	шт	2	5
Кількість резервних осередків	шт	1	1
Робоча напруга на осередках	В	6–12	6–12
Робоча щільність струму	А/дм <sup>2</sup>	0,2–1,0	0,2–1,0
Відстань між електродами	мм	6	6
Довжина робочої частини електродів	м	0,75	0,75
Сумарна анодна поверхня робочого осередку	м <sup>2</sup>	4,5	4,5
Потужність	кВт	12,8	38,4
Габаритні розміри	м	1,2 × 0,94 × 1,38	2,25 × 0,94 × 1,3
Маса установки	кг	780	1600
Швидкість руху води в міжелектродному просторі	м/с	0,02–0,03	0,02–0,03
Час обробки води в міжелектродному електролізері	с	25–35	25–35



Прикладом стружкового діафрагмового електролізера, що застосовується для електрохімічного очищення рідких відходів АГЛ, може служити конструкція, розроблена в Українському інституті інженерів водного господарства.

Вихідна вода патрубком подається в катодну камеру, звідки вона через пори діафрагми заповнює анодну камеру. Відбір обробленої води виконується з катодної камери через патрубок. Анодна камера працює в непроточному режимі, а катодна – у проточному.

Внаслідок електрохімічних реакцій на нерозчинному аноді рН аноліту знижується. Оскільки аноліт не відбирається, то в анодній камері встановлюється кисле середовище, і пакет стружки розчиняється з утворенням іонів  $\text{Fe(II)}$ , що відновлюють  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$ . Після обробки в електролізері вода подається на фільтрування і відстоювання.

Метод електрохімічного відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$  із застосуванням нерозчинних анодів застосовується для обробки стічних вод з великими концентраціями  $\text{Cr(VI)}$  (більш 2 %). Електроліз виконується зі свинцевими анодами, що не піддаються електролітичному розчиненню. Застосовуються аноди з  $\text{Pb}$  чи сплаву  $\text{Pb-Sb}$ , катоди – з легованої сталі. У присутності іонів  $\text{Fe(III)}$  катодний процес відновлення  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$  інтенсифікується й одночасно інгибується анодний процес окиснення  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(VI)}$ . Після електрохімічної обробки до стічних вод додаються лужні реагенти для осадження  $\text{Cr(III)}$ , наприклад,  $\text{Cr(OH)}_3$ .

Електроліз найчастіше ведеться в бездіафрагмовому непроточному електролізері періодичної дії зі свинцевими анодами.

За конструктивним оформленням електролізери з нерозчинними анодами можуть бути із проточно-пористими чи об'ємно-насипними катодами; із псевдозрідженими електродами з плоскими пластинчастими чи сітчастими електродами і завантаженням з інертних матеріалів; з обертовим катодом типу “SWISS-ROLL”.

Установка Э-УЭПР застосовується для вилучення цінних металів із промивних вод АГЛ. Вона виконана на основі електролізеру з вуглеграфітовими волокнистими електродами. При циркуляції розчину крізь обсяг електрода метал осаджується на вуглеграфітовому катоді. Електроди з вилученим металом можуть використовуватися як розчинні аноди у ванні нанесення покриття.

Технологічна схема електрохімічного відновлення  $\text{Cr(VI)}$  у рідких відходах крім електролізерів включає устаткування для ко-



рекування рН очищеної води, а також для її просвітлення чи фільтрації.

Для коректування рН до нормованих значень може застосовуватись дозування лужного реагенту чи електрообробка в діафрагмовому електролізері.

Електроокиснення ціанідів застосовується для знешкодження рідких відходів і відпрацьованих технологічних розчинів з концентраціями ціанідів більше 200 мг/л.

Рідкі відходи обробляють у відкритих електролізерах неперервної чи періодичної дії. Аноди застосовують із графітованого вугілля (у вигляді плит або стержнів), магнетиту чи діоксиду свинцю (на титановій основі), а катоди з легованої сталі. Процес можна інтенсифікувати за рахунок застосування проточних пластинчастих електродів (ОРТА, ОКТА).

При використанні електролізерів проточного типу доцільно розділяти їх перегородками на кілька відсіків. У процесі електролізу рідкі відходи перемішують стисненим повітрям. Анодна щільність струму складає 0,5–2 А/дм<sup>2</sup>. Величина робочого струму  $I$  для електролізерів проточного типу орієнтовно може бути визначена за формулою:

$$I = \frac{2,06 \cdot C_0 \cdot v}{\eta \cdot t}, \quad (3.23)$$

де 2,06 – коефіцієнт питомої витрати електроенергії (А · год/г ціанідів);

$C_0$  – вихідна концентрація ціанідів у стічних водах, г/м<sup>3</sup>;

$v$  – обсяг стічних вод у електролізері, м<sup>3</sup>;

$\eta$  – вихід по струму (рівний 0,6–0,8);

$t$  – заданий час обробки стічних вод, год.

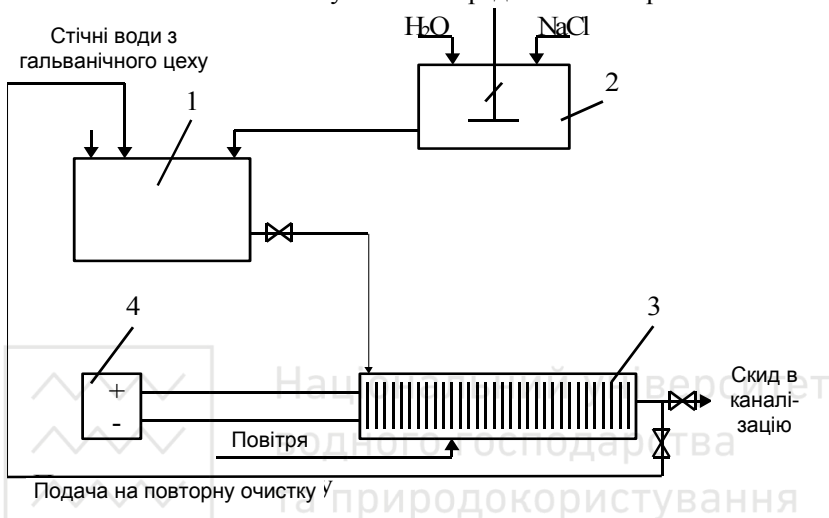
Питома витрата електроенергії для знешкодження рідких відходів, що містять 200 мг/л ціанідів, складає ~ 40 квт год/м<sup>3</sup>. Оброблені рідкі відходи містять до 200 мг/л активного хлору, тому доцільно їх скидати в побутову каналізацію підприємства для знезаражування стоків.

Ступінь очищення рідких відходів від ціанідів даним методом досягає 100 %. У вигляді катодних осадів утилізується до 80 % загальної кількості металів, що містяться в стічних водах. Інша кількість металів видаляється у виді гідроксидів [6].



Метод електродіалізу доцільно застосовувати для очищення рідких відходів після окремих видів покриття. Це дає можливість повторно використовувати не тільки очищену воду, але і сконцентровані речовини.

Технологічна схема установки представлена на рис. 3.13.



**Рис. 3.13 – Технологічна схема установки для электрохимического очищения сточных вод від сполук ціану:**  
1 – усереднювач; 2 – бак для готування концентрованого розчину хлориду натрію; 3 – електролізер; 4 – джерело постійного струму

Основні технічні характеристики установок різної продуктивності наведені в таблиці 3.25.

**Таблиця 3.25 – Характеристики установки для розкладу ціанідів**

Потужність установки, см <sup>3</sup> /год	Робочий об'єм електролізера, м <sup>3</sup>	Номинальна сила постійного струму, А	Об'єм накопичувача, м <sup>3</sup>	Витрата хлористого натрію, кг/год	Потужність, кВт	
					Встановлена	Споживання
0,10	0,2	135	0,5	2,5	14	6
0,25	0,5	340	1,0	6,3	14	12
0,50	1,0	680	2,0	12,5	42	30



1,00	2,0	1360	2,0	25,0	76	46
------	-----	------	-----	------	----	----

Промивні води після ванн покриття при наявності механічних домішок направляються на фільтр, заповнений активованим вугіллям, а при відсутності домішок – відразу в електродіалізатор.

Іонообмінні мембрани для електродіалітичних апаратів випускаються Щекинським хімічним комбінатом. Катіонітові мембрани МК-40 (ТУ 5-05-1203-73) – на основі катіонообмінної смоли КУ-2; аніонітові мембрани МА-40 (ТУ-6-05-1203-73) – на основі аніонообмінної смоли ЭДЭ-10п, МА-41 – на основі аніонообмінної смоли АВ-17.

Для виготовлення анодів використовують платинований титан з покриттям із диоксиду рутенію чи диоксиду марганцю. Для катодів використовують вуглецеву і леговану сталь, титан та ін.

Очищення рідких відходів методом електродіалізу можуть бути здійснені за однією з наступних схем: проточно-рециркуляційною, циркуляційно-порційною і прямопроточною. У стаціонарних електродіалітичних установках малої продуктивності використовуються в основному проточно-рециркуляційна і циркуляційно-порційна схеми.

Очищення рідких відходів у електродіалізаторах ведеться при таких умовах:

- рН стічних вод 4–9;
- концентрація забруднення в стічних водах 100–5000 мг/л;
- щільність струму 0,8–1,8 А/дм<sup>2</sup>;
- швидкість потоку 0,5–0,7 л/хв;
- температура 18–30 °С.

В даний час у м. Астана електромеханічний завод випускає за індивідуальними замовленнями комплексні малогабаритні електродіалітичні установки ЭДУ-400 × 2 (4,6) продуктивністю 25–100 м<sup>3</sup>/добу і апарати ЭХО-М-5000 × 200.

ВНИИВОДГЕО розробив конструкції установок продуктивністю 200-1200м<sup>3</sup>/добу, що включають апарат ЭХО-М-5000×200, який складається з 200 камер з іонітовими мембранами МА-40 і МК-40, усередині яких розташовані сепаратори у вигляді сітки, виготовленої з вініластової плівки.

Електродіалітична установка прямооточного типу ЭОУ-НИИПМ-25 продуктивністю 25 м<sup>3</sup>/добу розроблена НДІ пластичних мас НПО “Пластмасы” і випускається Тамбовським машинобудівним заводом. Установка складається з металокерамічних фільтрів, призна-



чених для попереднього очищення стічної води, електроіонітного апарату рамкового типу “Родник-3”, у якому встановлено 200 камер знесолення та іонообмінні мембрани МА-40 і МК-40.

Електродіалізатор ЕДУ-300 має продуктивність 25 м<sup>3</sup>/добу і складається з 300 пар іонітових мембран МА-40 і МК-40. Конструкція установки дозволяє здійснювати очищення за проточною, проточно-циркуляційною чи циркуляційно-порційною схемами.

Установка ЕДУ-400 · 2 (4,6) працює за проточно-циркуляційною схемою, її продуктивність 2–6 м<sup>3</sup>/год. До складу установок входять 2–6 апаратів Э-400М у яких використовуються мембрани МК-40 і МА-40. Загальне число осередків в одному апараті 200.

Талліннський завод “Двигатель” випускає електродіалізні установки циркуляційного типу ЕДУ-50, ЕДУ-100, ЕДУ-1000. Установка ЕДУ-50 – електродіалізатор фільтр-пресового типу продуктивністю 50 м<sup>3</sup>/добу, що складається з чотирьох пакетів з 125 іонітових мембран МКК і МАК. Для попереднього очищення вихідної води в ній передбачені два напірні сульфовугільні фільтри. ЕДУ-100 містить у собі два електродіалізори ЕДУ-50 і має продуктивність 100 м<sup>3</sup>/добу. ЕДУ-1000 складається з двох пакетів з 301 мембран МКК і МАК з лабіринто-сітчастими прокладками і має продуктивність 1000 м<sup>3</sup>/добу.

На сьогодні перспективними є конструкції апаратів з прокладками струнного типу і профільованими мембранами. В Інституті колоїдної хімії і хімії води АН України розроблений структурний тип електродіалізатора, у якому для зниження витрати електроенергії і зменшення гідродинамічного опору камер, фіксатори відстані між мембранами виконані у виді тонких неелектропровідних струн, розташованих паралельно одна одній у кожній камері і в будь-яких двох суміжних камерах їх проекції перпендикулярні.

**Таблиця 3.26 – Технічна характеристика електродіалізаторів серії ЕДС**

Технічні дані апарату	ЭДС-1	ЭДС-84	ЭДС-В
Число мембран, шт	2–20	84	29
Число камер знесолення, шт	1–10	42	10
Розмір мембран, мм	195 × 76	400 × 400	400 × 400
Мембранні відстані, мм	0,1–1,0	0,2–0,3	0,2–0,3
Коефіцієнт корисного використання мембран	0,72	0,9	0,9
Коефіцієнт збільшення електроопору камер	1,12–1,48	1,14–1,2	1,14–1,2



Матеріали аноду	Титан покритий диоксидом марганцю, графіт	Титан покритий диоксидом марганцю	
Габаритні розміри апарату, мм	380 × 240 × 180	660 × 580 × 364	688 × 550 × 265

Інститутами України також розроблено три типи електродіалітичних апаратів серії ЕДС. У таблиці 3.26 наведені основні технічні дані таких електродіалізаторів.

За кордоном виробництвом електродіалітичних апаратів продуктивністю від десятків до декількох тисяч м<sup>3</sup> за добу займаються фірми “Пермутит” (Permutit Co), “Асахи кемікал індастрі” (Asahi Chemical Industry Co) та ін.

Вихідними параметрами для розрахунку електролізу відновлення хрому є вихідна і залишкова концентрація різних форм хрому (Cr(VI) і Cr(III)) у воді; рН оброблюваної води; вольтамперна характеристика електролізу оброблюваної води; витрата води, що очищається.

Маса перетворюваного продукту в одиниці об’єму (мг/л) визначається за формулою:

$$\alpha_n = C_i \cdot \dot{Y}_i \cdot \dot{a}_i, \quad (3.24)$$

де  $C_n$  – початкова концентрація хрому в розчині, мг/л;

$\dot{a}_n$  – ефект перетворення.

$$\dot{Y}_i = 1 - \frac{\tilde{N}_E^I}{\tilde{N}_I}, \quad (3.25)$$

де  $C_K^H$  – залишкова концентрація невідновленого Cr(VI), приймається рівною 0–0,001 мг/л;

$a_n$  – ступінь перетворення.

$$\dot{a}_i = 1 - \frac{\tilde{N}_I^I}{\tilde{N}_E^I}, \quad (3.26)$$

де  $\tilde{N}_I^I$  і  $C_K^H$  – відповідно, початкова і кінцева концентрація Cr(VI) у розчині, мг/л.

Якщо в неопрацьованому розчині присутній тільки шестивалентний хром, то  $a_n = 1$ . При необхідності відновлення всієї маси хрому в розчині  $\dot{a}_n = 1$ .





Витрату струму, необхідного для відновлення хрому можна визначити за формулою, Кл/л:

$$\ddot{A}\delta = \frac{\alpha_n \cdot d_y \cdot \gamma}{\eta}, \quad (3.27)$$

де  $d_y$  – питома кількість електрики, що витрачається на відновлення 1-го мг хрому (приймається рівним 10 Кл/мг);

$\gamma$  – коефіцієнт, що враховує вплив фізико-хімічних властивостей розчину і конструктивних особливостей електроореактора на відновлення хрому (рН та ін.);

$\eta$  – вихід заліза по струму, що залежить від вихідного солевмісту, рН оброблюваної води та ін.

Сила струму (А) в електролізі визначиться за формою:

$$I = \frac{\ddot{A}\delta \cdot Q}{3,6 \cdot N_e}, \quad (3.28)$$

де  $Q$  – витрата оброблюваної рідини, м<sup>3</sup>/с;

$N_e$  – кількість електролізерів, шт.

Співвідношення рН,  $\eta$  та  $\gamma$  представлено в таблиці 3.27.

**Таблиця 3.27 – Співвідношення рН,  $\eta$  та  $\gamma$**

рН	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$\eta$	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
$\gamma$	1,10	1,11	1,12	1,19	1,16	1,20	1,30

Активна поверхня електродів (анодна чи катодна), м<sup>2</sup>:

$$S_y = \frac{\ddot{A}\delta \cdot Q}{3,6 \cdot i_y} = \frac{I}{i_y}, \quad (3.29)$$

де  $i_y$  – щільність струму на електродах, А/м<sup>2</sup>; для рівновеликих плоскопаралельних електродів  $i_a = i_k = 50\text{--}100$  А/м<sup>2</sup>.

Корисний обсяг електролізеру, м<sup>3</sup>:

$$W = \frac{S_y \cdot l}{1000}, \quad (3.30)$$

де  $l$  – відстань між електродами, мм; приймається рівною 6–8 мм.

Кількість електродів, шт:



$$n_{\dot{y}} = \frac{S_{\dot{y}}}{2h_y b_y} + 1, \quad (3.31)$$

де  $h_e$  – висота електрода, м; приймається рівною 0,5–1,2 м;

$b_e$  – ширина електрода, м; приймається рівною 0,2–0,8 м.

Кількість електродів у системі не повинна перевищувати 30–40 за умовами монтажу, обслуговування та надійності її роботи.

Електрокоректор рН являє собою апарат ємнісного чи фільтр-пресового типу і функціонує в такий спосіб. Вихідна вода, що підводиться по колектору через отвори, потрапляє в анодні камери, де внаслідок розряду на анодах молекул води і гідроксильних іонів, підкислюється. Частина води через діафрагму перетікає в катодні камери, де внаслідок розряду молекул води і водневих іонів підлучується. З цих камер лужний католіт відводиться через лотки у збірну кишеню. З анодних камер аноліт із рН 6,5–9,0 відводиться через лотки у збірну кишеню.

Вихідними параметрами для розрахунку електрокоректора рН є такі: витрата води  $Q$  (м<sup>3</sup>/год); витрата струму, необхідна для обробки води в катодних камерах; щільність струму на електродах; концентрація IBM у вихідній воді.

Концентрація луку необхідна для осадження IBM, мг-екв/л:

$$C = \sum_{i=1}^n K_i \Delta C_i + (pH_k - pH_f) \Delta C_{pH}, \quad (3.32)$$

де  $K_i$  – концентрація IBM у вихідній воді, мг/л;

$\Delta \tilde{N}_i$  – кількість луку, необхідна для осадження 1 мг IBM, мг-екв; (для іонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  приймається 0,030–0,035 мг-екв; для іонів  $Cr(III)$  і  $Fe(III)$  – 0,055–0,060 мг-екв);

$pH_k$  – кінцеве значення рН, що необхідне для повного осадження IBM, визначається за найбільшим значенням рН осадження металу, що знаходиться у воді (табл. 3.28);

$pH_f$  – значення рН вихідної води;

$\Delta C_{pH}$  – середня кількість луку, необхідна для зміни рН на одиницю, приймається (у мг-екв/л): при використанні для промивання деталей води з підземних джерел – 0,8–11,0; з поверхневих – 0,3–0,4; для оборотної води – 0,4–0,5.



**Таблиця 3.28 – Величина рН осадження ІВМ у промивній воді АГЛ**

ІВМ	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	Cr	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$
РН	10,2	8,0	6,8	4,1	9,5

Витрата лугу для осадження ІВМ, г-екв/год:

$$L = CQ. \quad (3.33)$$

Концентрація лугу в католіті, що повертається у вихідну воду, мг-екв/л:

$$C_k = L/Q_k, \quad (3.34)$$

де  $Q_k$  – витрата католіту ( $\text{м}^3/\text{год}$ ) визначається за формулою:

$$Q_k = \alpha \cdot Q, \quad (3.35)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт, що показує частку вихідної води, оброблюваної в катодних камерах від загальної витрати,  $\alpha = 0,10 - 0,12$ .

Якщо величина  $C_k$  перевищує допустимі значення  $C_{\hat{e}}^{\ddot{a}}$ , наведені в таблиці 3.29, то величину  $Q'_k$  можна визначити так:

$$Q'_k = \frac{\ddot{E}}{\tilde{N}_{\hat{e}}^{\ddot{a}}}. \quad (3.36)$$

У випадку, якщо величина відношення перевищує  $\alpha_{\text{дон}}$ , то  $\alpha_{\text{дон}} = 0,20 - 0,25$ .

**Таблиця 3.29 – Допустимі значення лужності  $C_{\hat{e}}^{\ddot{a}}$  (кислотності) від солевмісту води**

Вміст солей, мг/л	50	350	500	2000	7000
Лужність $C_{\hat{e}}^{\ddot{a}}$ , мг-екв/л	1,8–2,0	3,6–4,0	5,8–6,5	13–15	30–35

У схемі очищення необхідно використовувати реагентне господарство для додаткового підлужування води з витратою лугу, г-екв/год:

$$\ddot{E}\ddot{\delta} = \ddot{E} - \alpha Q \hat{e} \cdot \tilde{N}_{\hat{e}}^{\ddot{a}}. \quad (3.37)$$

Для очищеної води рН, що виходить з анодних камер:



$$\delta \dot{I} \dot{a} = 10,5 - \frac{\dot{E}}{(1-\alpha)Q \cdot \dot{E} \dot{o}}, \quad (3.38)$$

де  $K_y$  – питома концентрація кислоти, що йде на зниження рН аноліту на одиницю; приймається при використанні для промивання деталей води з підземних джерел 0,9–1,1 мг-екв/л, з поверхневих джерел і оборотної води 0,4–0,6 мг-екв/л.

Витрата струму, необхідна для обробки води в катодних камерах, Кл/л:

$$\dot{A} \dot{e} = \frac{100 \cdot \dot{E}}{\dot{E} \dot{o} \cdot Q \dot{e}}, \quad (3.39)$$

де  $L_y$  – величина питомої зміни лужності на 100 Кл/л витрати струму (табл. 3.30).

**Таблиця 3.30 – Величина питомої зміни лужності води  $L_y$  на 100 Кл/л витрати струму залежно від солевмісту води**

Солевміст, мг/л	50	300	500	2000	7000
$L_y$ , мг екв/л	0,18–0,29	0,37–0,55	0,60–0,72	0,88–0,95	0,95–1,00

Робоча поверхня катодів або анодів з урахуванням перфорації електродів ( $m^2$ ) визначається за формулою:

$$S = \frac{\dot{A} \dot{e} \cdot Q \dot{e}}{3,6 \cdot i}, \quad (3.40)$$

де  $i$  – щільність струму на електродах, визначається експериментально за вольтамперними характеристиками, орієнтовно може бути прийнята для солевмісту 70–200 мг/л – 25–30 А/м<sup>2</sup>; для 200–500 мг/л – 30–50 А/м<sup>2</sup>.

Необхідна кількість перфорованих катодів і анодів:

$$n_k = n_a \frac{S}{lh}, \quad (3.41)$$

де  $l$  – робоча довжина електродів; яка приймається рівною 0,7–0,9 м;

$h$  – робоча висота електродів, приймається рівної 0,5–0,7 м.

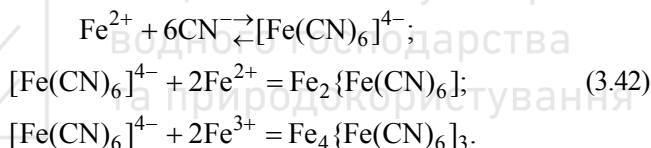


Відстані між сусідніми перфорованими катодами приймаються рівними 20 мм, між анодами – 40–50 мм. Товщина катодів – 2–3 мм.

Видалення осаду гідроксидів, що утворюється у технологічній схемі знешкодження рідких відходів АГЛ електрохімічними методами, здійснюється у відстійниках, флотаторах-відстійниках, флотаторах-просвітлювачах, фільтрах-відстійниках. Доочищення рідини відбувається на піщаних або пінополістирольних фільтрах, у електрофлотаторах чи знесоленням на іонообмінних фільтрах.

Нейтралізація ціановмістких стоків можлива також з використанням солей заліза. При знешкодженні солями заліза ціаніди переводяться в дуже стабільні залізо-ціаністі комплекси, що при достатньому розведенні неотруйні.

Реакції протікають з утворенням гексаметаферату  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , а на його основі утворюється сіль залізо-синеродистої кислоти  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  чи берлінська лазур  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  залежно від валентності іонів заліза, а саме:



Обидві сполуки важкорозчинні, однак берлінська лазур при  $\text{pH} > 5$  розкладається на гідроксид заліза і розчинний комплекс, тому для очищення не застосовується.

У зв'язку з тим, що реакції протікають повільно, устаткування для такого знешкодження ціанідів громіздкі і дорогі, хоча солі заліза в травильних стоках містяться в достатній кількості.

Найчастіше солями заліза знешкоджують ціаніди у висококонцентрованих розчинах безпосередньо в робочих ваннах [4].

У [14] запропоновано метод очищення ціановмістких стоків з використанням у якості реагенту аміачної води, що містить 18–20 % аміаку, який утворює комплекси важких металів СВ. Після утворення комплексних сполук металів у водних розчинах небезпека їх руйнування при зміні середовища дуже незначна.

У зв'язку з великою здатністю до комплексоутворення з ціанідами-іонами таких металів, як мідь, хром, нікель, цинк, кобальт, залізо тощо, з'являється можливість знешкодження ціановмістких СВ зв'язуванням у комплекси молекул азотовмісткого



знешкоджуючого реагенту, аміачної води і важких металів кисло-лужних стоків за реакцією:



де  $n + m = 4$  чи 6.

Комплексні сполуки, що утворилися, практично не дисоціюють в умовах зміни окисно-відновного потенціалу і pH середовища при змішуванні, очищенні та транспортуванні СВ і характеризуються великою стійкістю.

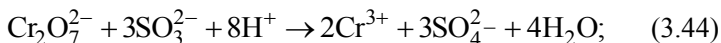
Кількість осаду у відстійниках при використанні аміаку зменшується на 70–80 % у порівнянні з застосуванням хлорного вапна і вапняного молока.

Реагентний метод знешкодження стоків, що містять Cr(VI), виконується шляхом переведення шестивалентного хрому в тривалентний у кислому середовищі будь-яким відновником. Потім рідина підлужується до pH 9,5–10,5, у результаті чого катіони хрому осаджуються у вигляді гідроксиду [15, 16].

Найбільш часто використовуються сульфідні реагенти-відновники:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{NaHSO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

Відновлення Cr(VI) у Cr(III) відбувається за наступними реакціями:

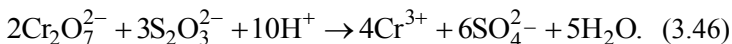
– відновлення сульфідом натрію:



– відновлення бісульфітом натрію:



– відновлення піросульфідом натрію:

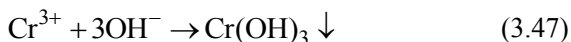


Реакції відновлення протікають у кислому середовищі, для чого СВ підкисляють 10–15-процентним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Найбільша швидкість і повнота реакцій відновлення має місце при оптимальному pH 2–2,5 з інтенсивним перемішуванням реагентів. Для скорочення часу реакції до 5–7 хвилин використовуються СВ із концентраціями  $\text{Cr}^{6+} \geq 100$  мг/л, що може бути досягнуто застосуванням протитечійної (каскадної) системи промивання деталей.



Осадження  $\text{Cr}^{3+}$  відбувається в лужному середовищі. Для нейтралізації використовують вапняне молоко, у деяких випадках соду і  $\text{NaOH}$ . Утворення  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  відбувається за реакцією:



Оптимальні для осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  значення  $\text{pH} - 8,5-9,0$ ; при виході за ці межі розчинність  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  збільшується і, як наслідок, погіршується повнота його видалення з СВ. При  $\text{pH} \geq 12$  амфотерний гідроксид  $\text{Cr}^{3+}$  у надлишку лугу утворить розчинні хромати:



Рекомендується дотримуватися суворого дозування реагентів та їх інтенсивного перемішування.

Існує ряд схем очищення хромових СВ з автоматизацією технологічного процесу, які покращують умови праці та підвищують продуктивність.

### 3.7. Іоннообмінний метод очистки

Метод іонного обміну застосовується для очищення хромовмістких СВ з концентрацією  $\text{Cr}(\text{VI})$  не більш  $300 \text{ мг/л}$  і хлорид-іонів не більш  $50 \text{ мг/л}$ , низькоконцентрованих ціановмістких промивних вод, а також відпрацьованих розчинів технологічних ванн із концентрацією  $0,5 \div 8 \text{ г} \cdot \text{екв/л}$ .

При іонному обміні деякі тверді речовини (іоніти) обмінюють свої іони на іони розчинених у воді солей. Іоніти являють собою нерозчинні у воді штучні органічні смоли, що мають активні іонні групи, здатні при контакті з водою рухатися. Оскільки вони мають властивості твердих електролітів, їх часто називають також поліелектролітами.

Розрізняють катіонообмінні і аніонообмінні смоли, що являють собою комплексні органічні сполуки на основі полімерів [4].

Процес іонного обміну складається з наступних фаз:

- 1) дифузія іона в розчині до поверхні іоніту;
- 2) дифузія через ламінарну плівку;
- 3) дифузія в гелі смоли до іоноактивної групи;

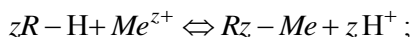


#### 4) хімічна реакція.

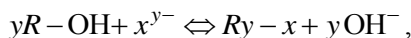
Перша фаза процесу залежить від турбулізації розчину, друга і третя визначаються концентрацією іонів в розчині. У розведених розчинах (наприклад, промивних водах) на процес іонного обміну впливає плівкова дифузія, у концентрованих – дифузія в зерні.

У загальному вигляді реакцію іонного обміну можна представити в наступній формі:

– для Н-катиона:



– для ОН-аніона:



де  $R$  – матеріал смоли, зв'язаний з обмінним іоном;

$Me$  – обмінюваний катіон (метал);

$x$  – обмінюваний аніон;

$z$  – валентність катіонів;

$y$  – валентність аніонів.

При досягненні повного заміщення іоноактивних груп проходить регенерація іонітів, тобто обробка їх розчином кислоти (катіонітів) чи лугу. Реакція обміну в цьому випадку протікає в зворотному напрямку.

Повний цикл реакції іонного обміну і регенерації іонітів являє собою значне концентрування (у продуктах регенерації) “сторонніх” речовин, що знаходяться в розчині. Це дозволяє не тільки очищати воду від розчинених забруднень, але і виділяти зі стоків цінні речовини [4].

**Таблиця 3.31 – Основні показники іонітів, які застосовуються для очистки СВ гальванічних виробництв**

Група іонів	Обмінна здатність, г-екв/л		Розмір зерен, мм	Стійкість до впливу зовнішнього середовища		Збільшення об'єму після іонного обміну, %	Швидкість фільтрації, м/год
	Повна	Корисна		рН	Температура, °С		
Катіоніти:							
сильно-	1,4–1,9	0,8–1,5	0,3–1,2	1–14	до 120	4–9	5–40





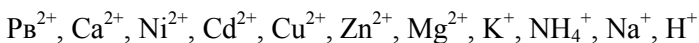
кислі							(100)
слабо-кислі	3,5–4,5	1–3	0,3–1,5	4–14	до 100	до 60	10–50
<b>Аніони:</b>							
сильно-основні	1,5–2,0	1–1,5	0,3–1,5	–	до 100	20–30	5–40 (60)
слабо-основні	1,2	0,4–0,7	0,3–1,5	–	30–70	10–15	5–40 (70)

Розрізняють дві основні групи іонообмінних смол: катіоніти й аніоніти, що відповідають двом процесам іонного обміну – катіонному й аніонному (див. табл. 3.31).

Катіоніти поділяються на сильно- і слабокислі, а аніоніти – відповідно на сильно- і слаболужні. Отже, сильнокислий катіоніт при взаємодії поводить себе так само, як сильна кислота чи її сіль.

Сильнокислі катіоніти виготовляють на основі полістиролу з сульфогрупою ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). З усіх типів іонітів вони найбільш стійкі до механічних і хімічних впливів. Для цієї групи можна навести наступний ряд селективності:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ .

Слабокислі катіоніти на очисних станціях гальванічного виробництва застосовують у якості заключної стадії іонного обміну, а також для уловлювання неіоногенних ПАР і вилучення кольорових металів. Для них можна навести наступний ряд селективності:



Слабоосновні аніоніти складаються з комплексного полістиролу з активною аміногрупою.

Їх селективність підвищується зі збільшенням валентності аніонів. Для них можна навести наступний ряд селективності:  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-(-3)}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , аніоноактивні ПАР,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , форміат, комплексонат, цитрат, тартрат, оксалат,  $\text{F}^-$ .

Сильноосновні аніоніти також виготовляють з полістиролу, але з активними амонійними групами. Вони здатні зв'язувати аніони слабких кислот, тому їх часто застосовують як заключний ступінь у ряді аніонітових фільтрів. Активність різних аніонів до них можна представити у вигляді наступного ряду селективності:



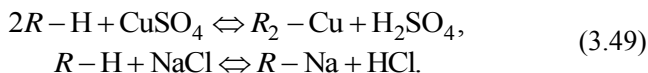
$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , оксолат,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$  форміат, цитрат, тарtrat, флокулянт,  $\text{F}^-$  ацетат,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  [4].

Іонування іонів металів, що містяться в розчині, проводять шляхом обміну на іони  $\text{H}^+$  при фільтрації через катіони в Н-формі. Очищена від забруднюючих катіонів СВ направляється на аніонування. З елюатів хімічними і фізико-хімічними методами видаляються сполуки важких металів для їх утилізації. Після видалення IBM вода надходить на доочищення. Катіоніти періодично регенеруються 5–10-процентним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з переведенням їх у Н-форму, а IBM – у розчинні солі.

Іонування аніонів, насамперед  $\text{CrO}_4^{2-}$ , здійснюється при фільтрації через аніоніти у OH-формі. СВ після аніонування використовуються в оборотному циклі гальванічного виробництва.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , що міститься в лужному середовищі елюату, переводять на катіоніт в Н-формі в 4–6-процентний розчин  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  для повторного використання в процесі хромування. Аніоніти регенеруються 4-процентним розчином  $\text{NaOH}$ , після чого для переводу OH-форми в більш активну для іонного видалення хромат-іонів сульфатну форму, промиваються 1–2-процентним розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Кислі й основні СВ після регенерації іонітів піддаються наступній обробці на катіонітах у Н-формі й аніонітах у OH-формі для повної демінералізації і повторного використання [6].

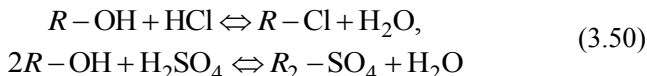
З метою захисту іонообмінних фільтрів від механічних забруднень СВ попередньо проходять механічний напірний фільтр. Як фільтруюче завантаження найчастіше застосовують кварцовий пісок з розміром зерен 1–2 мм, а також інші пористі матеріали (вугілля, пластмаса). Швидкість фільтрації приймається 25–30 м/год. Після механічного фільтра зважені речовини у СВ не повинні перевищувати 2–3 мг/л. Профільтровані СВ подаються на солянокислий катіоніт у Н-формі, де іони водню обмінюються на наявні у воді катіони (метали, амоній, катіоноактивні ПАР) відповідно до загального рівняння реакції:





Як видно з наведених рівнянь, фільтрат після катіонітового фільтра являє собою розчини кислот, що відповідають аніонам, що містяться в стоках. рН фільтрату дорівнює 2,7–3,7 [4].

Після катіонування вода, що містить переважно кислоти, подається на слабоосновний аніоніт у ОН-формі, де відбувається другий етап знесолення, тобто зв'язування аніонів. Цей етап є реакцією нейтралізації:



Крім неорганічних аніонів слабоосновний аніоніт затримує аміноактивні ПАР. Однак при значних (більше 1 мг/л) концентраціях іоногенних ПАР знижується обмінна здатність смоли, тому концентрація ПАР для цієї групи смол не повинна перевищувати 0,3 мг/л [64].

Для промивання деяких виробів потрібна цілком знесолена вода, тому необхідно видалити аніони і слабкі кислоти. Крім того, при вмісті в промивних водах значної кількості ціанідів після слабоосновного встановлюють сильноосновний аніонітовий фільтр. Абсорбція ціанідів у цьому випадку протікає відповідно до рівняння:



Очищення промивних вод способом іонного обміну являє собою досить складний технологічний процес, взаємозалежний із процесом нанесення гальванічних покриттів. Оскільки знесолення води супроводжується концентруванням іонів, що видаляються, і відведенням їх з регенератора та обов'язково потрібно знешкодження регенератів [4].

Існує два способи очищення промивних вод гальванічних цехів іонообмінним методом – очищення змішаних стоків і локальне очищення за видами води. Вибір способу залежить від умов цеху, та найчастіше спільне очищення виявляється дешевше ніж локальне. Але очищення змішаного стоку має істотний недолік – безповоротна втрата цінних компонентів, тоді як при використанні локального очищення вдається вилучити цінні компоненти і повернути їх у виробництво.

Загальна схема очищення змішаного стоку і використання промивних вод гальванічного виробництва складається з двох частин: знесолення, що включає резервуар вихідної води, механічний та іонообмінний фільтри; знешкодження, де проводиться приготування

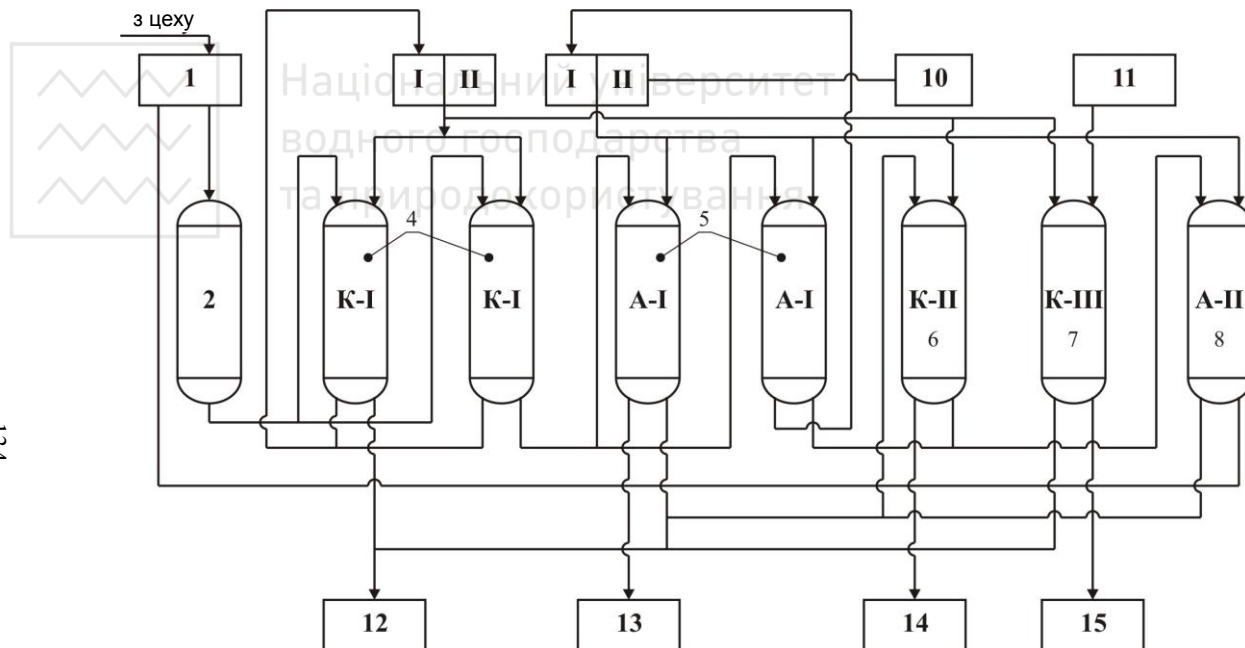


регенераційних розчинів, і нейтралізація регенератів, концентратів, зневоднювання шламу й остаточна обробка фільтрату після фільтр-пресів за допомогою селективного іонного обміну [4].

Локальне очищення промивних вод на іонообмінниках виконується роздільно за видами стоків. Застосування іонного обміну для очищення Сг-утримуючих стоків дозволяє повернути в гальванічний цех очищену воду, концентрат хромового ангідриду чи хромових солей.

На рис. 3.14 показана принципова технологічна схема для очищення змішаного хромовмісткого стоку гальванічного цеху.





**Рис. 3.14 – Схема іонообмінної установки для очищення хромовмістких СВ і відпрацьованого електроліту:**  
 1 – збірник промивної води; 2 – механічний фільтр; 3 – двосекційна ємність для кислого реагенту  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  
 4 – катіонітовий фільтр; 5 – аніонітовий фільтр; 6 – катіонітовий фільтр; 7 – катіонітовий фільтр для очищення  
 відпрацьованого електроліту; 8 – аніонітовий фільтр для очищення від домішок; 9 – двосекційна ємність для лужного  
 регенерату  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ; 10 – розчинник лугу; 11 – ємність для відпрацьованого електроліту; 12 – нейтралізатор;  
 13 – збірник очищеної води; 14 – ємність; 15 – ємність для очищеного електроліту



При цьому можна виділити дві основні задачі: знешкодження СВ шляхом видалення  $\text{Cr(VI)}$  аніонообмінною смолою і переробку  $\text{Cr}$ -утримуючого лужного регенерату після аніонітового фільтра з метою повернення хроматів у технологічний процес. Для очищення стоку й одержання чистої води вводиться універсальний блок, що складається з катіонітового фільтра з  $\text{КУ-2} \times 8$  у  $\text{H}^+$ -формі й одного чи двох послідовно з'єднаних аніонітових фільтрів з  $\text{AB-17} \times 8$  у  $\text{OH}^-$ -формі.

Послідовне з'єднання аніонітових фільтрів дає можливість повніше використовувати ємність аніоніту по хромат-іонах і одержувати регенерати менш забруднені сульфат-, хлорид-, фосфат-, і нітрат-іонами і більш концентровані по  $\text{Cr(VI)}$ . При змішаному складі стоку застосовують двоступеневе катіонування й аніонування; якщо потрібна вода підвищеної чистоти, то в схему вводиться ФСД [125].

Іонообмінний метод очищення ціаністих стоків дозволяє досягти глибокого очищення (до санітарних норм), що іншими методами досягти неможливо, і повернути в цех очищену воду та ціаністі сполуки. Шламоутворення при використанні цього методу складає 2–5 %.

Принципова схема очищення ціаністих СВ гальванічного цеху представлена на рис. 3.15 [126].

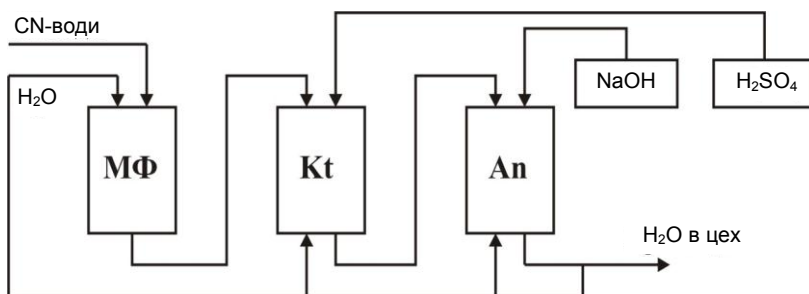


Рис. 3.15 – Схема очищення ціаністих СВ гальванічного цеху

Загальним для таких схем є те, що стік повинен бути звільнений від механічних і органічних домішок. Спочатку вода, що містить іонні з'єднання, пропускається через катіонітовий фільтр. Катіоніт знаходиться в  $\text{H}^+$ -формі і затримує  $\text{IBM}$ , а  $\text{H}$ -іони, що виділяються при цьому створюють кисле середовище, у якому розді-



ляються комплексні ціаніди на прості. Далі СВ проходять через аніонітовий фільтр (колонку) з аніонітом у ОН<sup>-</sup>-формі, що затримує іони ціанідів. В результаті з аніонітового фільтра виходить очищена вода.

Застосування іонного обміну для очищення кислотно-лужних стоків повертає в технологічний процес гальванічного цеху на відмивання деталей 90–95 % СВ, що надходять на очистку, а також дозволяє виділити зі стоків ряд важких металів (кадмій, нікель, цинк, свинець та ін.).

Принципова схема іонообмінної установки для очищення кислотно-лужних СВ, що представляють собою змішаний стік промивних вод після міднення, цинкування, кадміювання тощо, показана на рис. 3.16. Води з цеху надходять в усереднювач, у який дозують і відпрацьовані електроліти. Спільне очищення промивних вод і електролітів пропонується для створення лужного середовища (рН = 8–10) у стоках, що очищаються, з метою видалення ІВМ у вигляді гідроксидів. Потім стік через нафтопастку надходить у відстійник-усереднювач для відстоювання механічних домішок, далі через механічний фільтр із кварцевим піском в іонообмінні фільтри. Катіонітові фільтри завантажені катіонітом КУ-2 у Н<sup>+</sup>-формі, а аніонітові фільтри слабоосновним аніонітом АН-31 [125]. При наявності в стоках слабких кислот (борної, фосфорної, кремнієвої, оцтової) у схему включається аніонообмінний фільтр з АВ-17 у ОН<sup>-</sup>-формі [125]. Після проходження фільтрів очищена вода направляється назад у цех на промивання.

Залежно від технологічного процесу фільтрації і регенерації застосовують паралельне і послідовне розташування фільтраційних колон. При паралельній схемі катіонітовий (К) і аніонітовий (А) фільтри розташовують один за одним у два або декілька паралельних рядів. Коли один ряд фільтрів К-А виключається на регенерацію, інший знаходиться в роботі.

Найбільш простою є дворядна схема розташування фільтрів. У цьому випадку значно спрощується контроль за якістю води, що здійснюється шляхом виміру електропровідності води на виході зі споруд. Як тільки провідність зростає до визначеної величини, один ряд фільтрів відключають на регенерацію. Однак при такій схемі не цілком використовується обмінна здатність усього завантаження, а також збільшується витрата регенеруючих розчинів.

При багаторядному паралельному розташуванні фільтрів провідність води часто вимірюють також на її виході зі споруд.

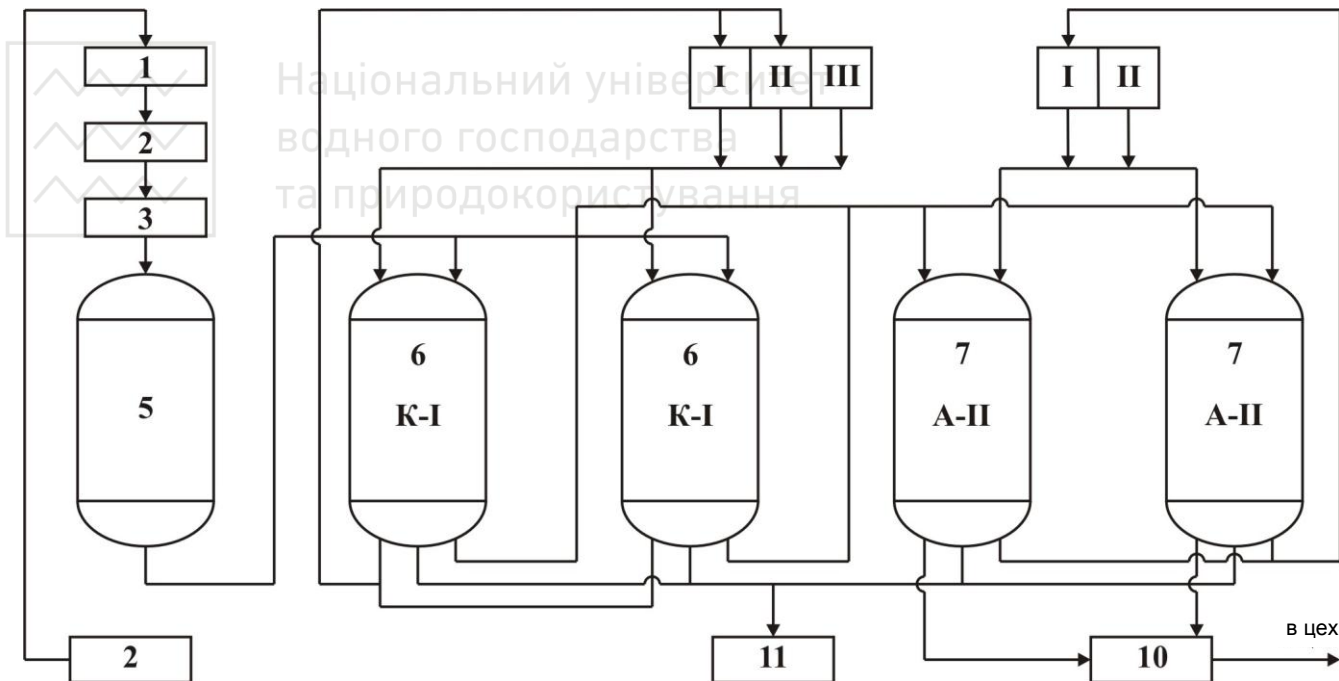


Рис. 3.16 – Принципова схема іонообмінної установки для очищення кисло-лужних СВ:

- 1 – усереднювач СВ; 2 – усереднювач оброблених електролітів; 3 – нафтопастка; 4 – усереднювач-відстійник;  
 5 – механічний фільтр; 6 – катіонітовий фільтр; 7 – аніонітовий фільтр; 8 – трисекційний збірник для кислого регенерату;  
 9 – двосекційний збірник для лужного регенерату; 10 – збірник частково знесоленої води; 11 – нейтралізатор





При цьому одержують середню провідність, незважаючи на те, що на якомусь фільтрі вже є проскоки іонів. При досягненні визначеної середньої провідності відключають найбільш довго працюючу пару фільтрів (К-А), що забезпечує деяку економію регенеруючого розчину, у порівнянні з витратою розчину при дворядному розташуванні фільтрів [4].

Так, наприклад, установка фірми “Blasberg” (ФРН) на Волзькому автозаводі має три паралельні лінії іонообмінних колон, кожна продуктивністю 250 м<sup>3</sup>/год очищеної води. Одночасно працюють дві лінії, а третя знаходиться в резерві або проводиться її регенерація.

Кожна лінія іонообмінних колон включає гравійно-вугільний фільтр, сильнокислотний катіонний обмінник, слабоосновний аніонообмінник і сильноосновний аніонообмінник. У таблиці 3.32 наведено приблизний склад промивних СВ та їх кількість.

**Таблиця 3.32 – Характеристики промивних і стічних вод гальванічного цеху Волзького автомобільного заводу**

Промивні води	Вміст і максимальна концентрація, мг/л	Кількість, м <sup>3</sup> /год
Лужні, із вмістом ціану	CN – 300, NaOH – 50, Zn, Cd, Cu	150
Лужні, без вмісту ціану	NaOH – 70	160
Із вмістом хрому	CrO <sub>3</sub> – 100	40
Кислі	HNO <sub>3</sub> – 200, HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80
Кислі, із вмістом ІВМ	Cu – 100, Ni – 1800	70

Вода, що надходить на очищення, має в середньому провідність 400–500 мкСм з окремими короточасними випадками до 1000 мкСм при вмісті солей: 1,78 мг-екв/л катіонів; 1,78 мг-екв/л аніонів сильнодисоційованих; 0,98 мг-екв/л аніонів слабодисоційованих.

Ступінь очищення води після проходження іонообмінних колон відповідає концентрації 10 мг/л хлористого натрію чи провідності 20 мкСм.

Для очищення промивної води фірма “Blasberg” застосовує наступні іонообмінні смоли: катіонообмінну KB-3P, слабоосновну АВ-13-Р, сильноосновну АВ-14-Р, які можуть бути замінені вітчизняними [1, 65].

Імпортний сильнокислотний катіоніт можна замінити вітчизняним пористим катіонітом КУ-23. Замість сильноосновного імпортного аніоніту можна використовувати вітчизняний іоніт АВ-17-8.



Зі слабоосновних аніонітів найбільше відповідає вимогам установки “Blasberg” вітчизняна смола АН-18-8П.

Фірмою “Dornier” (ФРН) розроблена система RMA, призначена для очищення СВ методом іонного обміну. Відзначаються високі економічні показники установок системи RMA, оскільки на регенерацію надходить цілком відпрацьована смола, що скорочує витрату реагентів на її регенерацію.

В установці, що працює за системою RMA, промивні води проходять через колони, у які вертикально одна над одною встановлені касети з іонообмінною смолою. Вода, що очищається, надходить у колону з низу доверху. Ступінь насичення смоли в кожній касеті контролюється за допомогою індикаторних датчиків електропровідності. Після повного відпрацьовування смоли в нижній касеті, остання виймається з колони і відправляється на регенерацію, а замість неї встановлюється верхня касета. Місце верхньої касети займає касета зі свіжою смолою. Сорбційна ємність касети складає 100–200 г. Концентрація важких металів в очищеній воді та її електропровідність не перевищують відповідно 0,5 мг/л і 5 мкСм/см [66].

Відновлення обмінної здатності іонітів досягається їх регенерацією, реакція якої протікає відповідно до раніше наведених рівнянь, тільки в зворотному напрямку, тобто катіоніт переводиться в Н-форму, а аніоніт – у ОН-форму. Регенерати, що відводяться, містять, головним чином, елюатовані речовини, а також надлишок регенованих речовин, розведених водою при відмиванні. У середньому концентрація регенератів у 50 разів вище концентрації промивної води, що надходить на очищення [64].

Сильнокислий катіоніт регенерують зазвичай 7–8-процентним розчином соляної кислоти. Через різний розмір зерен іоніту, різного складу і високої концентрації елюатованих речовин умови регенерації відхиляються від оптимальних, тому витрата кислоти складає 150–200 % розрахункової потреби.

Кислотні регенерати містять натрій, важкі метали, елюатовані неіоногенні ПАВ і надлишок соляної кислоти.

Слабокислий катіоніт завдяки своїй високій селективності до Н-іонів майже не вимагає надлишку кислоти для регенерації (витрата кислоти складає 100–105 % розрахункової потреби).

Слабоосновні аніоніти завдяки утворенню при регенерації відносно слабодисоціюючих основ також не вимагають великого



надлишку лугу. Регенерація виконується 4–5-процентним їдким натром, а надлишок його приймають рівним 130–150 % розрахункової потреби залежно від насичення смоли органічними речовинами.

Регенерат таких аніонітових фільтрів містить сполуки натрію з усіма наявними у вихідній воді аніонами, включаючи цінокомплекси і хромати, надлишковий луг, а також елюатовані аніоактивні і неіоногенні ПАВ.

Сильноосновні аніоніти, незважаючи на свою невисоку обмінну здатність, для регенерації вимагають великого надлишку лугу, що складає 200–400 % розрахункової потреби. Тут також застосовують 4–5-процентний їдкий натр [4].

Так як для регенерації іонообмінних смол необхідні розведені розчини, а реагенти доставляються в концентрованому вигляді (HCl – 32–36 %, NaOH – 40–50 %), то для розведення концентратів і подачі розчинів у необхідній кількості та відповідній концентрації застосовують наступні способи:

1) **спосіб подачі готового розчину** (рис. 3.17, а). У видатковий резервуар подаються розчин реагенту і вода в кількостях, що забезпечують одержання необхідних концентрацій. Розчин перемішується мішалкою і потім насосом подається для регенерації; кількість його автоматично контролюється витратоміром;

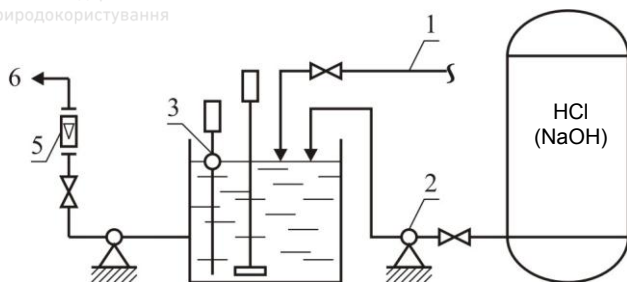
2) **спосіб розведення** (рис. 3.17, б). Необхідна для регенерації кислота (луг) у концентрованому вигляді подається в невеликий видатковий бак, звідки ежектором направляється на регенерацію. Вода, яка подається для роботи ежекторів, використовується також і для розведення розчинів. Кількість концентрованого розчину і води (розведеного розчину) автоматично контролюється витратомірами;

3) **спосіб дозування** (рис. 3.17, в). Концентрований реагент подається насосом-дозатором у змішувальний трубопровід. Витрата води контролюється автоматично витратоміром.

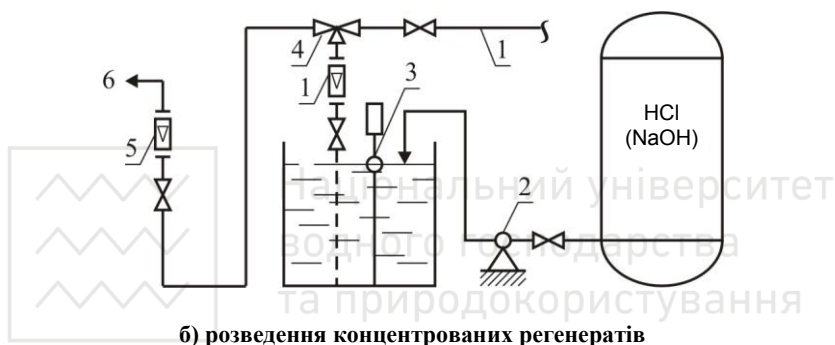
У даний час широко поширене добування із промивних вод хромової кислоти, а також кольорових металів способом іонного обміну, часто в сполученні з іншими способами: випарюванням, електродіалізом, зворотним осмосом.

Для добування хромової кислоти з промивних вод після хромових ванн звичайно встановлюють “економічну” непроточну ванну, а потім проточну. Концентрація стоків складає 20–200 мг/л  $\text{CrO}_3$ .

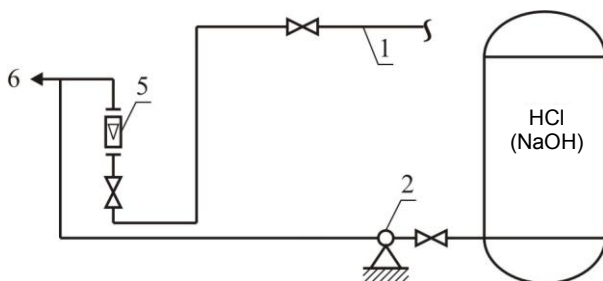
В основному застосовується два варіанти добування хромової кислоти.



а) подача готового розчину



б) розведення концентрованих регенератів



в) дозування

Рис. 3.17 – Схема різних методів регенерації:

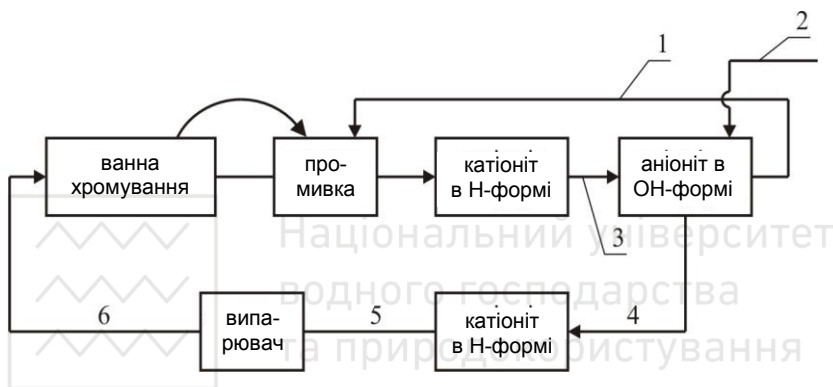
1 – подача водопровідної води; 2 – насос; 3 – датчик рівня;  
4 – ежектор; 5 – витратомір; 6 – подача розчину на регенерацію

При невеликих кількостях промивних вод і високих концентраціях забруднень передбачають тільки катіонітовий фільтр у Н-формі, на якому затримуються забруднюючі іони металів. Фільтрат,



що містить хромову кислоту разом з аніонами інших кислот, які входять до складу технологічних ванн, піддається упарюванню. Потім концентрат йде на поповнення технологічних хромових ванн, втрати на випари яких при температурі розчину 60 °С складають 3–5 л/год на 1 м<sup>2</sup> поверхні ванни. Конденсат спрямовується в непроточну ванну [67].

Більш широко застосовується другий варіант, при якому процес добування хромової кислоти супроводжується одночасним знесоленням промивної води (рис. 3.18).



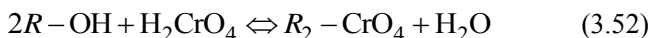
**Рис. 3.18 – Схема добування хромової кислоти з одночасним оборотом промивної води:**

**1 – знесолена вода; 2 – NaOH; 3 – вільна від металів вода;**

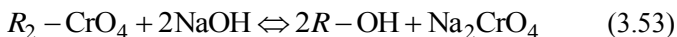
**4 – Na<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>; 5 – Cr<sub>3</sub> ≈ 50 г/л; 6 – Cr<sub>3</sub> ≈ 400 г/л**

Спочатку промивна вода проходить механічний фільтр і сильнокислотний катіонітовий фільтр у Н-формі, де затримуються катіони всіх металів, що містяться в ній, потім слабоосновний аніонітовий фільтр у ОН-формі, де абсорбуються хромати й інші аніони. Далі фільтрат знову спрямовується до промивних ванн.

Аніонний обмін відбувається за рівнянню реакції:



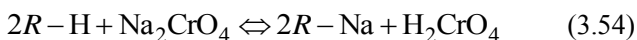
Процес регенерації аніоніту їдким натром протікає відповідно до рівняння реакції:





Через міцний зв'язок хромат-іону з аніонітом при регенерації потрібна велика тривалість контакту лугу зі смолою і відносно великий її надлишок (150 г 5-процентного NaOH на 1 л іону). При цьому перша частина елюату червоного кольору з концентрацією  $\text{CrO}_3$  50–60 г/л йде на подальшу обробку, а друга – жовтого кольору з високою концентрацією лугу – для попередньої регенерації аніоніту.

Далі хроматовмісткий елюат спрямовується на другий сильноокислий катіонітовий фільтр у Н-формі, після якого виходить чистий хромовокислий фільтрат відповідно до рівняння реакції:



Оскільки одержувана кількість фільтрату більша, ніж втрати хромових ванн на випари, фільтрат упарюється до необхідної концентрації. У цьому випадку розміри випарювача будуть менші, ніж у першому варіанті. Так як зв'язок натрію з катіонітом досить міцний, потрібен і великий надлишок кислоти на регенерацію. У цьому випадку використовується середня кислота в кількості 150 г на 1 л смоли [4].

Для добування кольорових металів (міді і нікелю) також широко застосовується метод іонного обміну найбільш поширені два методи.

У першому випадку СВ, що вміщують який-небудь із зазначених елементів (з обов'язковим роздільним стоком), фільтруються через сильноокислий катіоніт у Н-формі. У цьому випадку обмінна здатність смоли стосовно металу вище корисної обмінної здатності на 10–15 % через високу селективність металів, особливо міді. Якщо фільтрувати стоки до проскакування одновалентних іонів, то після фільтрації через слабоосновний аніоніт вода може бути використана в обороті.

В другому випадку застосовується слабоокислий катіоніт у мононатрієвій формі. Схему процесу видалення металів представлено на рис. 3.19.

Фільтрат, концентрація якого не перевищує  $2 \text{ мг} \cdot \text{екв/л}$ , спрямовується в резервуар вихідних промивних вод, а після очищення разом з іншими промивними стоками – в оборот. Перевага слабоокислого аніоніту полягає в тому, що його обмінна здатність вища на 20–50 %, а для регенерації потрібно значно менше кислоти.

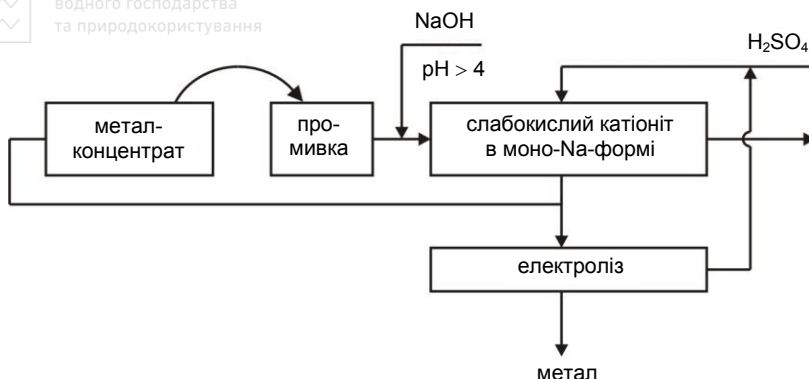


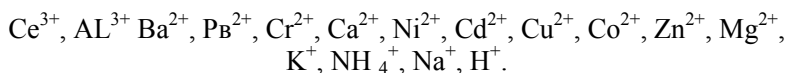
Рис. 3.19 – Схема видалення кольорових металів

В обох розглянутих випадках регенерація проводиться, зазвичай, сірчаною кислотою. Елюат з високою концентрацією виділених іонів металу, направляється на електроліз, де виділяється метал у чистому виді.

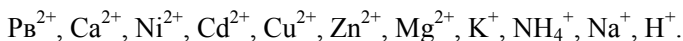
Насичення смоли іонами металу характеризує її забарвлення. При добуванні міді вона забарвлюється в блакитний колір, нікелю – у зелений. Для спостереження за ходом реакції іонного обміну фільтруючі колони, зазвичай, по усій висоті завантаження обладнуються оглядовим склом [4].

Сильнокислі катіоніти широко застосовуються при очищенні рідких відходів АГЛ як високоселективні до багатовалентних металів.

Для цієї групи іонів можна навести наступний ряд селективності:



Слабокислі катіоніти на очисних станціях гальванічного виробництва застосовують у якості заключної стадії іонного обміну, а також для уловлювання неіоногенних ПАР і вилучення кольорових металів. Для них можна навести наступний ряд селективності:



Наступною важливою характеристикою катіонітів є їх динамічна ємність. Динамічні ємності деяких катіонітів по іонах цинку, міді і нікелю при сорбції їх зі стічних вод, що містять переважно один з цих іонів, наведені в таблиці 3.33.



**Таблиця 3.33 – Динамічна смість катіонітів по іонах металів**

Марка	Динамічна обмінна смість, мг-екв/м			Динамічна обмінна смість, г на 1 г катіоніту		
	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
КУ-2	2–3	3,7–3,8	2,1–2,3	65–90	80–120	63–70
КБ-4	5	–	–	163	–	–
Сульфо-вугілля	0,2	2,5	0,4–1	6,5	70–80	11–30
КУ-1	0,4	–	–	13	70–90	–

Характеристика вітчизняних катіонітів (ГОСТ 20298–74), застосовуваних для очищення рідких відходів АГЛ, наведена в таблиці 3.34.

**Таблиця 3.34 – Характеристика вітчизняних катіонітів**

Марка	Фракційний склад набряклого катіоніта, мм	Склад робочої фракції, %, не менше	Склад вологи, %	Насипна щільність товарного іоніту, т/м <sup>3</sup>	Питомий об'єм набряклого іоніта, м <sup>3</sup> /т	Середня робоча об'ємна смість, г-екв/м <sup>3</sup>		Повна об'ємна смість, г-екв/м <sup>3</sup>	Допустима температура води при очищенні, °С
						Н-катіонування	Na-катіонування		
КУ-2-8	0,315–1,25	93	40–60	0,72–0,8	2,9	800	800	1850	120
КУ-2-20	0,315–1,25	92	30–40	0,8	2	–	–	1300	–
КУ-23	0,315–1,25	95	50–70	0,72	4,3	400	–	1100	120
КБ-4	0,355–1,5	90	35–65	0,55–0,72	3	–	–	2000	120
КБ-4п-2	0,355–1,5	95	60–75	0,7–0,8	2,8	–	–	2500	150
КБ-4-10П	0,355–1,5	95	55–70	–	3,3	–	–	1800	–

Сильноосновні аніоніти здатні зв'язувати аніони слабких кислот, тому їх часто застосовують як заключний ступінь в ряді





аніонітових фільтрів. Активність різних аніонів до них можна представити як наступний ряд селективності:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , оксалат,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , форміат, цитрат, тарtrat, феномет,  $\text{F}^-$ , ацетат,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Cn}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

Селективність слабоосновних іонітів збільшується зі зростанням валентності аніонів. Для аніонітів цієї групи такий ряд селективності:  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cn})_0]^{4-(3-)}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Cn})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cn}_4)]^{2-}$ , аніоноактивні ПАР,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCn}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , форміат, комплексонат, цитрат, тарtrat, оксалат,  $\text{F}^-$ . Характеристика вітчизняних аніонітів (ГОСТ 20301–74), що застосовуються в практиці очистки рідких відходів АГЛ, наведена в таблиці 3.35.

**Таблиця 3.35 – Характеристика вітчизняних аніонітів**

Марка	Фракційний склад набрякалого іоніту, мм	Склад робочої фракції, %, не більше	Склад вологи, %	Насипна щільність товарного іоніту, т/м <sup>3</sup>	Загальний об'єм набрякалого іоніту, м <sup>3</sup> /т,	Повна обмінна ємність, г-екв/м <sup>3</sup>			Обмінна ємність у динамічних умовах, г-екв/м <sup>3</sup>	Допустима температура при очистці, °С
						по $\text{Cl}^-$	по $\text{SO}_4^{2-}$	по $\text{SiO}_3^{2-}$		
АН-22	0,315–1,25	90	30–50	0,79	2,3+0,5	1800	–	–	1000	100
АН-221	0,315–1,25	90	40–60	0,83	3,9	1200	–	–	860	100
ЭДЭ-10П	0,4–1,8	92	2–10	0,6–0,7	3,45	800	1000	50	1000	45
АВ-17-8	0,355–1,25	92	40–60	0,79	2,9	650	800	400	670	90
АВ-17-8 ч.с.	0,4–1,25	95	–	–	3,3	1050	–	–	900	90
АВ-29-12П	0,355–1,5	95	55–65	–	3,6	1000	–	–	900	50

Іоніти змішаного типу виявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот або сильної і слабкої основ.

Обмінна ємність сильнокислотних катіонітів і сильноосновних аніонітів стосовно різних іонів залишається постійною в широкому інтервалі значень рН, а в слабоосновних аніонітів і слабокислотних катіонітів залежить від величини рН. Вона максимальна для слабокислотних катіонітів у лужному середовищі, а для слабоосновних аніонітів – у кислому.

Більшість іонітів випускається і зберігається у вологому стані чи під шаром води.



### ***Принципова схема очищення рідких відходів АГЛ методом іонного обміну***

Рідкі відходи з гальванічного цеху надходять у нагромаджувач, де відбувається вирівнювання концентрацій забруднень, що надходять з водою, що йде на очищення. Далі вода подається на механічний фільтр для очищення від грубодисперсних забруднень, вміст яких у стоку негативно позначається на роботі іонообмінних фільтрів. Профільтрована вода подається на сильноокислий катіоніт у  $H^+$ -формі, де іони водню обмінюються на наявні у воді катіони (метали, аммоній, катіоноактивні ПАР).

У випадку очищення ціановмістких рідких відходів на катіонітовому фільтрі відбувається також розкладання комплексних ціанідів. Для більш глибокого очищення рідких відходів застосовується двоступеневе катіонування на сильноокислотному катіоніті. Після катіонування вода, що містить переважно кислоти, подається на слабоосновний аніоніт, де відбувається другий етап знесолення, тобто зв'язування аніонів, насамперед  $CrO_4^{2-}$  із хромоємних і  $CN^-$  з ціаноємних рідких відходів. Крім неорганічних аніонів, слабоосновний аніоніт затримує аніоноактивні ПАР, а також, завдяки своїй макропористій структурі, адсорбує частину неіоногенних ПАР.

При наявності у рідких відходах аніонів сильних і слабких кислот аніонування виконують двома ступенями. У такому випадку вода після слабоосновного аніоніту додатково очищається на сильноосновному аніоніті для видалення аніонів слабких кислот.

У процесі очищення обмінна здатність іонітів постійно знижується. При досягненні повного заміщення іоноактивних груп проводиться регенерація іонітів, у результаті якої катіоніт переводиться в  $H$ -форму, аніоніт – в  $ОН$ -форму. Продуктами регенерації є елюати-розчини кислот і лугів, що містять видалені з іонітів компоненти. Перші порції елюатів є найбільш концентрованими по відношенню до видалених компонентів. В середньому їх концентрація в 50 разів вища концентрації рідких відходів, що надходять на очищення.

Так як в процесі очищення іоніти ущільнюються, то перед регенерацією їх спускають очищеною водою з інтенсивністю 3–5 л/см<sup>2</sup>. Регенерація катіонітів проводиться 7–8-процентним розчином соляної кислоти; аніонітів – 4–5-процентним розчином їдкого натру. Елюати після регенерації фільтрів надходять на нейтралізацію чи обробку з метою утилізації цінних продуктів.



Устаткування для очищення рідких відходів методом іонного обміну включає: нагромаджувач стоків, напірний механічний фільтр, іонообмінні фільтри, баки для кислоти і лугу, що застосовуються для регенерації фільтрів, дозатори, насоси для перекачування рідин.

Об'єм нагромаджувача приймається рівним півгодинному припливу стоків. Рівень води в нагромаджувачі повинен контролюватися регуляторами рівня, що дають сигнал на включення насосів при мінімальному рівні води, на відкриття засувки для подачі водопровідної води, коли в результаті втрат знижується рівень у резервуарі, а також сигналізують про різні ситуації на пульт. Нагромаджувач виготовляється із залізобетону, гумованої листової сталі чи пластмас.

Механічний напірний фільтр являє собою закритий циліндричний резервуар зі сферичним дном, розрахований на робочий тиск 0,6 МПа. У нижній частині фільтра укріплений дренажний пристрій, над яким розташоване фільтруюче завантаження. На бічній поверхні фільтра розташовані два люки: один для завантаження фільтруючого матеріалу, інший – оглядовий. На передній стінці фільтра встановлені манометри і трубки для відбору проб. Фільтри спираються на три металеві опори з труб. Для захисту від хімічного впливу стоків внутрішня поверхня фільтра покривається гумою товщиною 2–3 мм. Комунікації виготовляються з гумованої чи легованої сталі і пластмас. Як фільтруюче завантаження найчастіше застосовують кварцовий пісок з розміром зерен 1–2 мм, вугілля, пластмасу й інші пористі матеріали.

Деякі параметри і їх технічна характеристика напірних кварцових фільтрів, що випускаються Таганрозьким котельним заводом, наведені в таблиці 3.36 та 3.37.

**Таблиця 3.37 – Характеристика фільтрів з кварцовим піском**

Найменування характеристики	Одиниця виміру	Величина
Висота фільтруючого шару кварцового піску	м	1
Висота підстильного шару гравію	м	0,45
Фракція кварцового піску	мм	1–2
Напрямок процесу фільтрації	–	Зверху вниз
Швидкість фільтрації	м/год	5
Тривалість фільтроциклу	год	40–60
Ефективність очищення	%	80
Ємність фільтрів по смолі	кг/м <sup>3</sup> завантаження	30



**Таблиця 3.36 – Параметри металевих однокамерних напірних фільтрів**

Марка фільтра	Діаметр, мм	Висота, мм	Маса металу фільтра, т	
			Без арматури	Завантаженого
ФОВ-2,0-6	2000	3233	2,22	15
ФОВ-2,6-6	2600	3505	3,94	28
ФОВ-3,0-6	3000	3773	5,12	37
ФОВ-3,4-6	3400	3932	6,54	50

Регенерацію фільтрів здійснюють промиванням водою при температурі 60–70 °С з продувом стисненим повітрям за такими етапами:

1) відключають фільтр при зниженні рівня води в ньому на 20–30 см нижче верху розподільної лійки і продувають повітрям протягом 8–10 хв з інтенсивністю 15–20 л/см<sup>2</sup>;

2) зменшують інтенсивність продуву фільтра повітрям до 5–6 л/см<sup>2</sup> з одночасною подачею у фільтр нагрітої води з інтенсивністю 5–7 л/см<sup>2</sup> протягом 10–15 хв;

3) припиняють подачу повітря, підвищують інтенсивність подачі води до 15–20 л/см<sup>2</sup>.

Після механічного фільтра вміст завислих речовин у рідких відходах не повинен перевищувати 2–3 мг/л.

Конструкції напірних іонітових фільтрів різні. Найбільше застосування отримав вертикальний напірний одношаровий, одно-потоківий іонітовий фільтр, конструкція якого аналогічна конструкції описаного вище напірного кварцового фільтра. Фільтр являє собою циліндричний металевий резервуар зі сферичним привареним днищем, розрахованим на робочий тиск 0,6 МПа. У днищах є отвори для входу і відведення води. Дренажна система розташована на бетонній “подушці”. Зверху труби перекриті жолобом, що утворює з поверхнею труби щілину шириною 0,5 мм, яка перешкоджає потраплянню зерен в отвори розподілення труб. Над дренажною системою розташована фільтруюча засипка товщиною шару 1,5–4,0 м. У верхній частині фільтра розташовано збірно-розподільчий пристрій, функцією якого є подача води, генераційного розчину відмивної води, а також спуску води, що подається через нижню дренажну систему для спуснення шару катіоніту.

Окрім традиційних трубчастих дренажних систем, відомі конструкції типу “неіснуюче дно” та “копіювальне дно”. Перший варіант представляє собою перфоровану пластину, у отворах якої встановлені ковпачки. Друга являє собою різновид розподільчого пристрою трубчастого типу, що копіює форму днища фільтру.



Верхній та нижній розподільні пристрої Н-катионових фільтрів виготовляються з кислотостійкої сталі, Na-катионових та аніонових фільтрів – з вуглецевої сталі. Корпус і зовнішні трубопроводи усіх фільтрів встановлені з вуглецевої сталі.

Усі іонообмінні фільтри уніфіковані як за геометричними розмірами, так і за різними пристроями і апаратурою. Розміри і маса Н<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-катионітових напірних однопотокових фільтрів I і II ступеня наведені в таблиці 3.38.

**Таблиця 3.38 – Розміри і маса однопотокових катионітових фільтрів**

Марка фільтра	Діаметр, мм	Висота, мм	Маса металу фільтра без арматури, кг		Маса завантаженого фільтра, т
			H <sup>+</sup> катіо- нітового	Na-катіо- нітового	
Фільтри I ступеня:					
XB-042-1 XB-040-1	1000	3380	1010	990	5
XB-042-2 XB-040-2	1500	3664	1585	1570	10
Фільтри II ступеня:					
XB-041-1 XB-043-1	1000	2662	916	920	3,5
XB-041-2 XB-043-2	1500	2848	1480	1485	7,5

Крім однопотокових застосовуються іонітові фільтри й інші конструкції (багатопотокові, багатокамерні, радіальні).

Багатопотоковий протитечіний фільтр складається з корпусу, вздовж осі якого розташовані два колектори, і на рівних відстанях один від одного горизонтально розташовані дренажні пристрої. По непарним збірно-розподільним пристроям проводиться подача води, а через парні – збір фільтрату. Регенерація іоніту проводиться протитечію без операції розпушування. При роботі фільтру періодично (раз у два місяці) виникає потреба в операціях промивки та регенерації іоніту, які виконуються у виносному генераторі.

Саратовським заводом важкого машинобудування, Таганрозьким і Бійським котельними заводами випускаються паралельно-течієві іонообмінні фільтри. Характеристика Н-катионітових паралельно-течієвих фільтрів першого ступеня наведена в таблиці 3.39.

Таганрозьким заводом випускаються також протитечієві фільтри ФІПр-2,6-6; ФІПр-3,0-6; ФІПр-3,4-6. Фільтри змішаної



дії з внутрішньою чи виносною регенерацією застосовують після аніонітових фільтрів першого ступеня.

**Таблиця 3.39 – Характеристика Н-катионітових фільтрів I ступеня**

Найменування характеристики	Тип фільтра					
	ФИПа-1-1-6	ФИПа-1-1-5,6	ФИПа-1-2-6	ФИПа 1-2-6,6	ФИПа-1-3-6	ФИПа 1-3,4-6
Робочий тиск, МПа	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Площа фільтрування, м <sup>2</sup>	0,785	1,775	3,14	5,3	7,1	9,1
Діаметр фільтра, мм	1000	1500	2000	2600	3000	3400
Висота шару катіоніту, м	2	2	2,5	2,5	2,5	2,5
Об'єм катіоніту, м <sup>3</sup>	1,6	3,56	7,85	13,25	17,75	22,75
Маса фільтра (з арматурою), т	0,905	1,692	2,746	4,558	5,527	7,848
Загальний тиск на фундамент, Мпа	0,65	0,65	0,6	0,65	0,68	0,65

У практиці очищення рідких відходів більшого поширення набули фільтри з внутрішньою регенерацією. Їх технічні характеристики наведені в таблиці 3.40.

**Таблиця 3.40 – Технічні характеристики фільтрів змішаної дії з внутрішньою регенерацією**

Найменування характеристики	Тип фільтра			
	ФСДНр-2,0-10	ФСДНр-2,6-10	ФСДНр-3,4-10	ФСДВр-2,0-6
<i>I</i>	2	3	4	5
Тиск робочий, МПа	1	1	1	0,6
Пробний гідрравлічний тиск	1,3	1,3	1,3	0,9
Площа фільтрування, м <sup>2</sup>	3,14	5,3	9,1	3,14
Діаметр фільтра, мм	2000	2600	3400	2000
Висота фільтрувального шару (загальна), м:				
– катіоніту	1,2	1,2	1,2	1,2
– аніоніту	0,6	0,6	0,6	0,6
– аніоніту	0,6	0,6	0,6	0,6



### Продовження таблиці 3.40

1	2	3	4	5
Об'єм фільтрувального завантаження (загальний), м <sup>3</sup> :	3,8	6,36	11,0	3,8
– катіоніту	1,9	3,18	5,5	1,9
– аніоніту	1,9	3,18	5,5	1,9
Маса фільтра (без арматури), т:	2,855	4,426	7,97	3,86
– катіоніту	1,35	2,26	3,9	1,35
– аніоніту	1,4	2,35	4,1	1,4
Завантажувальна маса	1,4	2,35	4,1	1,4
Тиск на фундамент, МПа	0,6	0,5	0,6	0,6

При регенерації фільтрів змішаної дії іоніти розпушують потоком води (знизу вгору) з поділом катіоніту (нижній шар) і аніоніту (верхній шар). Регенераційні розчини можна пропускати через іоніти одночасно чи по черзі. Відмивають іоніти знесолею водою, перемішують стиснутим повітрям і роблять вторинне промивання знесоленої води.

Відомий ряд конструкцій апаратів з “завислим” шаром іоніту, у яких здійснюється безупинний процес іонування води. У псевдозрідженому шарі іоніту можна обробляти воду, яка містить завислі речовини, що дозволяє значно спростити конструкцію очисних споруд локальних іонообмінних установок. Одним з недоліків іонування води в завислому шарі є перемішування часток іоніту, що знижує ефективність видалення іонів в апаратах. Для зменшення дифузії твердої фази у фільтрах, зазвичай, встановлюються грати, що розділяють колонку на ряд тарілок.

Конструкції баків для кислоти і лугу, які застосовуються при регенерації іонітів і дозаторів для приготування регенеруючих розчинів аналогічні конструкціям, що використовуються при реагентному способі очищення.

### 3.8. Сорбційні методи очищення

Суть сорбційних методів очищення полягає у фільтруванні рідких відходів крізь шар сорбенту, здатного видаляти з рідини різні забруднюючі речовини.

При очищенні сорбційним методом хромоємних рідких відходів в якості сорбенту найчастіше використовується активоване



вугілля, що володіє високою сорбційною ємністю. Вітчизняною промисловістю випускаються наступні типи вугілля: СКТ; АГ-3; АГ-5; БАУ; КАД; АР-3; ОУ. Деякі характеристики гранульованого активованого вугілля наведені в таблиці 3.41.

**Таблиця 3.41 – Характеристики деяких марок активованого вугілля**

Марка вугілля	Розмір зерен, мм	Пористість, %	Об'єм макропор, г/см <sup>3</sup>	Сумарний об'єм пор, г/см <sup>3</sup>
БАУ	1,0–5,0	70	0,22	1,5
АР-3	2,0–5,0	90	0,19	0,7
АГ-3	1,5–2,7	75	0,30	0,9

При очищенні ціаноємних рідких відходів використовуються таке активоване вугілля (у порядку зменшення сорбційної здатності); СКТ, БАУ, АГ-3 – для простих ціанідів; АГ-3, СКТ, БАУ – для комплексних ціанідів міді. Найчастіше використовується вугілля АГ-3 (ГОСТ 23998–80) через перевагу в рідких відходах комплексних ціанідів. Сорбовані ціаніди окиснюються киснем. Регенерація сорбенту проводиться періодично (1–2 рази на рік) 10-процентним розчином соляної кислоти, кількість якої визначається з розрахунку триразового наповнення сорбційного фільтра.

Сорбційна установка складається, як правило, з декількох паралельно включених секцій, у кожену з яких входить декілька послідовно з'єднаних фільтрів. Конструкція вугільних апаратів аналогічна до просвітлювальних фільтрів з водним промиванням.

Сорбційний метод очищення СВ ще не набув широкого застосування, проте вже є промислові установки, в яких для видалення ІВМ, зокрема хрому, використовують активоване вугілля і сорбент на основі вугільного пилу [75].

Проведено детальне дослідження адсорбції ІВМ з водних розчинів різним гранульованим і порошкоподібним активованим вугіллям. Результати досліджень показали, що основним показником, що визначає ефективність адсорбції є рН середовища. Максимум адсорбції всіх іонів (за однакових умов) спостерігається при рН 4.

При збільшенні рН розчину процес адсорбції передують утворенню продуктів гідролізу і осадженню, збігається з процесом руйнування гідратних оболонок іонів металів.

У вітчизняній практиці як сорбент при очищенні Сг, що міститься в СВ, використовують активоване вугілля БАУ-А (ГОСТ 6217–74). При цьому СВ підкислюють до рН 1,5–2,0.  $\text{Cr}^{6+}$





відновлюється до  $\text{Cr}^{3+}$ . Тривалентний хром сорбується активованим вугіллям. Очищена вода характеризується відсутністю хрому і має рН 3–4.

Регенерацію сорбенту проводять сірчаною кислотою. Елюат, що утворюється при цьому, містить  $\text{Cr}^{3+}$  у вигляді  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

При регенерації адсорбенту 15-процентним їдким лугом одержаний елюат містить  $\text{CrO}_4^{2-}$  у вигляді  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

Після регенерації адсорбент промивають водопровідною водою до рН 7–8.

Швидкість фільтрації і значення рН при знешкодженні шестивалентного хрому слід визначати відповідно до таблиці 3.42.

**Таблиця 3.42 – Значення швидкості фільтрації та рН при знешкодженні  $\text{Cr}^{6+}$**

Концентрація $\text{Cr}^{6+}$ , г/л	Швидкість фільтрації, м/год	рН
до 5	7	2,0
до 30	2–4	1,5
30–60	0,5–1,0	1,0
до 150	0,1	1,0

Як сорбенти при очищенні стоків гальваноцехів можуть бути використані такі мінерали: серпентиніт; еффузив; цеоліт; смоли на основі гумінових кислот; золисте буре вугілля; шинний кокс; гумова крихта від подрібнених автомобільних покришок; деревна тирса; ячмінна солома та інші речовини та матеріали [77; 78; 79; 80; 81; 82].

### **3.9. Очищення із застосуванням магнітного поля**

Для вирішення актуальних проблем охорони довкілля великого значення набувають питання раціонального використання природних ресурсів, зниження кількості механічних і розчинних забруднень, які скидають в природні водоймища разом з промисловими стічними водами. Одним з можливих шляхів вирішення цих питань є створення замкнутих систем водопостачання підприємств з застосуванням глибоко очищених побутових і промислових стічних вод.

Відомо багато методів і способів для покращення та інтенсифікації фізико-хімічних умов процесів водопідготовки. Останнім

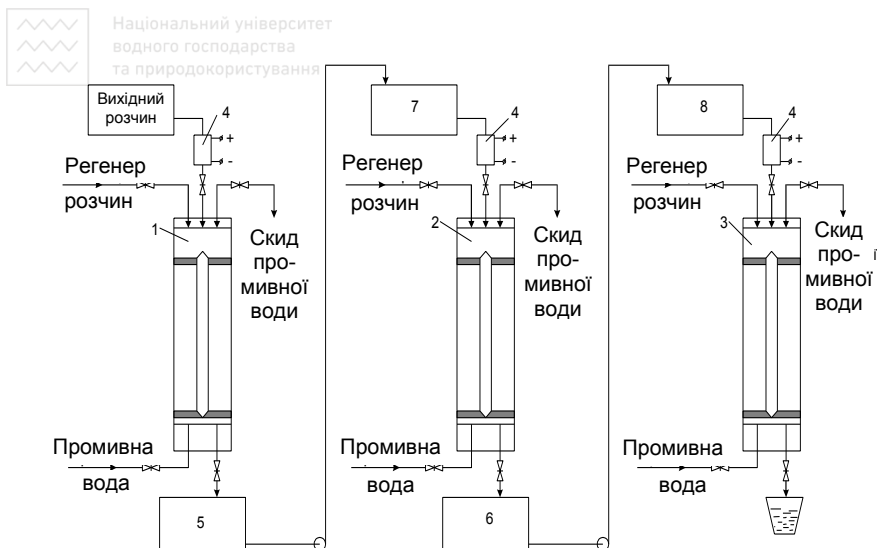


часом дедалі більшого значення для вирішення цієї проблеми набувають фізичні методи, які базуються на впливі на водні системи зовнішніх полів (магнітних, електричних, ультразвукових тощо) при різних технологічних процесах очищення. Найчастіше для інтенсифікації процесів очищення води застосовують метод накладання на водно-дисперсні системи магнітного поля [133–136].

Недоліком методів іонообмінного коригування мінерального складу природних і стічних вод, які існують на даний час, є невисока робоча обмінна ємність іонообмінного матеріалу, що призводить до зменшення корисної тривалості фільтроциклу, збільшення часу регенерації іонообмінників, росту витрати води на власні потреби і, як наслідок, до підвищення собівартості іонообмінного очищення води. Застосування магнітного поля за такого способу очищення води в значній мірі зменшує ці недоліки. Авторами робіт [135, 136] запропоновано так званий метод магнітної активації іонітів, який передбачає одночасну дію магнітного поля на іонообмінник і рідину, яку фільтрують. Згідно з даними, наведеними в роботі [136], застосування магнітного поля збільшує робочу обмінну ємність катіоніту КУ-2-8 на 22–25 %, аніоніту АН-22 – на 21 %, сульфовугілля – на 34 %. Однак попри всі переваги даного методу, він також не позбавлений ряду вад. Розміщення магнітів безпосередньо на колонах іонообмінника вимагає виготовлення самих колон з діаманітного матеріалу і, залежно від діаметра цих колон, громіздких магнітів. Оскільки, згідно з результатами досліджень, магнітне поле впливає перш за все на саму воду, можна запропонувати інший спосіб – розміщення магніту перед входом розчину в колону з іонообмінником (рис. 3.20). Це зумовлює спрощення і здешевлення конструкції очисних систем.

Переваги такого способу очевидні. Він не вимагає спеціального створення нової системи сорбційного типу, а передбачає використання будь-якої діючої установки. Для цього потрібно лише провести невелику модифікацію, а саме: перед сорбційною колоною вмонтувати патрубок з діаманітного матеріалу, на якому розмістити електромагнітний пристрій промислового виробництва. Не має значення і природа сорбента. Це можуть бути іонообмінні смоли, природні чи синтетичні цеоліти, сульфовугілля тощо.

Колона 1 призначена для видалення із стічної води солей твердості катіонітом КУ-2-8 (в Н-формі), колона 2 – для видалення сульфат-іонів аніонітом АН-31 (в ОН-формі) і колона 3 – для видалення хлорид-іонів аніонітом АВ-17 (в ОН-формі).



**Рис. 3.20 – Схема очисної установки:**

**1 – іонообмінна колона першого ступеня з катіонітом;  
2, 3 – іонообмінні колонні, відповідно другого і третього ступеня  
з аніонітом; 4 – магніти; 5, 6 – збірники фільтрату; 7, 8 – збірні ємності**

Неодноразові спроби різних дослідників знайти математичну залежність робочої обмінної ємності досліджуваних іонообмінників від кількості сорбованих іонів в стічній воді і напруженістю магнітного поля до помітних успіхів не привели. Як уже було сказано раніше, цю напруженість (або частоту при використанні електромагнітів на змінному струмі) підбирають експериментальним шляхом.

Для прояснення і знебарвлення води часто використовують методи обробки, що базуються на застосуванні реагентів (коагулянтів), які забезпечують переведення в осад колоїдно-дисперсних домішок і забруднень. У якості коагулянтів найчастіше використовують солі заліза і алюмінію, зокрема його сульфат. За цього способу застосування магнітного поля призводить до інтенсифікації процесу очищення води [135].

Одним з методів одержання коагулянтів, зокрема солей заліза, є метод електрокоагуляції, тобто анодне розчинення металу у водних середовищах під дією електричного струму з подальшим утворенням відповідних гідроксидів [137]. На підставі цього одним з авторів був створений пристрій для магнітно-електричної акти-

Промислові випробовування показали достатньо високе покращення прозорості води: вміст завислих частинок зменшився на 28,6–60,5 %, забарвленість – на 32,5–50,0 %, витрати коагулянта зменшилися на 15,0–22,0 %. Однак результати досліджень, наведених в роботі Б.А. Барана, показали, що вплив магнітної обробки на коагуляцію є ефективнішим в тому випадку, коли магнітне поле діє на розчин після початку міцелуутворення. Тому магнітний пристрій доцільніше розмішувати в очисній системі після змішування вихідного розчину з коагулянтом, як це показано на рис. 3.21.

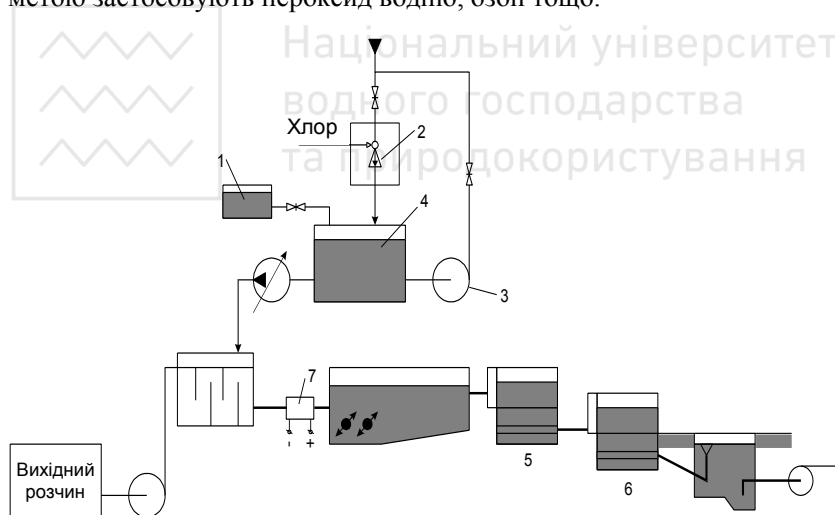
Вихідна вода з ємності 1 потрапляє в перший просвітлювач 2 через повітровіддільник 3 і розподільну ґратку 4, де вона зустрічає завислий шар відпрацьованого осаду 5. Частково знебарвлена і



прояснена вода змішується з розчином коагулянту, який дозується з ємності 6 і через магнітний пристрій 7 потрапляє в другий просвітлювач 8. В другому просвітлювачі вона проходить через завислий шар свіжого осаду 9, після чого подається на фільтри. Таким чином, осад адсорбенту зустрічається з водою, що містить речовини, які адсорбуються.

Відпрацьований осад з просвітлювача 8 через шламовіддільник 10 потрапляє в ємність 11, а потім – в просвітлювач 2. Як і в попередньому випадку, таку модифікацію можна провести на основі наявної очисної системи.

Застосування магнітного поля може дати значний ефект і при очищенні стічних вод деструктивними методами, зокрема окисненням. Одним з найпоширеніших окиснювальних методів обробки води є знешкодження стічних вод хлором, або його сполуками – діоксидом хлору, гіпохлоритами, хлораміном. Іноді з цією метою застосовують перексид водню, озон тощо.



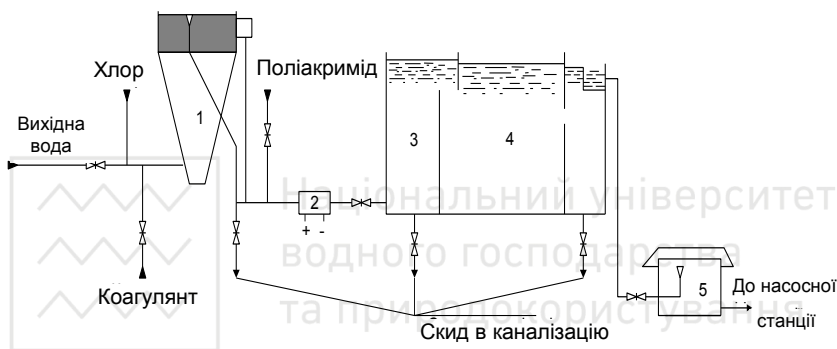
**Рис. 3.22 – Схема очищення води окисно-відновним методом**  
**1 – ємність для розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (флокулянт); 2 – хлоратор;**  
**3 – циркуляційна pompa; 4 – ємність для приготування розчину**  
**активної кремнієвої кислоти; 5 – фільтр з піску;**  
**6 – вугільний фільтр; 7 – магнітний пристрій**

Таким методом видаляють з води домішки біологічного походження, гумусові речовини, молекулярні органічні речовини, в



тому числі пестициди та ін. Як було показано вище, під впливом магнітного поля швидкість переважної більшості окисно-відновних хімічних реакцій зростає, а це призводить до інтенсифікації очищення стічних вод методом окиснення. Один з можливих варіантів процесу показаний на рис. 3.22.

За іншою технологічною схемою очищення технічної води (рис. 3.23) вихідна вода потрапляє у вертикальний змішувач, потім в горизонтальний відстійник з вмонтованою камерою для утворення пластівців і далі – в резервуар чистої води, звідки помпами подається на виробничі потреби підприємства.



**Рис. 3.23 – Технологічна схема очищення технічної води з відстійником:**  
**1 – вертикальний змішувач; 2 – магнітний пристрій;**  
**3 – камера утворення пластівців; 4 – горизонтальний відстійник;**  
**5 – резервуар чистої води**

Застосування магнітного поля в системах очищення стічних вод має ще одну перевагу, окрім вже зазначених. При утилізації мінералізованих стічних вод після попереднього прояснення від завислих і колоїдно-дисперсних речовин їх піддають концентруванню одним із відомих методів: електродіалізом, зворотним осмосом, виморожуванням або випарюванням.

У випадку простого випарювання розсоли потрібно нагрівати до температури кипіння (понад 100 °C), що пов'язано з великими витратами теплоти. Після магнітної обробки температура кипіння води знижується на декілька градусів та зменшується теплота її випарювання, що приводить до значної економії енергоресурсів.



## ЛІТЕРАТУРА

---

1. Ключков Б. Я. Нейтрализация сточных вод в гальваническом производстве / Б. Я. Ключков, С. В. Луценко. – М. : НИИАВТОПРОМ, 1979. – 45 с.
2. Найденко В. В. Очистка сточных вод гальванических производств / В. В. Найденко, Л. Н. Губанов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. – № 4. – С. 6–8.
3. Cappaccio R. S. Process modifications : the first step in wastewater treatment / R. S. Cappaccio // 70 th AES Annu. Techn Conf. Proc. – Yndianapolis (USA). – 1983. – P. 1/1–1/23.
4. Волоцков Ф. П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств / Ф. П. Волоцков. – М. : Машиностроение, 1983. – 101 с.
5. Жуков А. И. Методы очистки производственных сточных вод : справочник / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер. – М. : Стройиздат, 1977. – 208 с.
6. Волоцков Ф. П. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник / Ф. П. Волоцков. – М. : Машиностроение, 1985. – С. 208–226.
7. Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий / А. И. Коротин. – М. : Машиностроение, 1984. – С. 162–173.
8. Ризо Е. Г. К расчету режимов водопотребления для поливки деталей в гальваническом производстве : сб. науч. трудов / Е. Г. Ризо // Новые исследования сетей и сооружений водоснабжения и канализации. – Л. : ЛИСИ, 1976. – С. 9–17.
9. Ефанов Н. Н. Новые схемы использования воды в гальваническом производстве и системы приготовления и раздачи электролитов / Н. Н. Ефанов // Водоподготовка и очистка промышленных стоков. – 1975. – № 11. – С. 220–225.
10. Reisenhofer K. Cyanidentgiftung mit Wasserstoffperoxid – Praktische Erfahrungen / K. Reisenhofer, G. Hochortler // Bergund Huttermann. Monatsh. – Berlin, 1984. – № 9. – С. 315–318.



11. Kunicki W. Technologia i urzadzenia do unieszkodliwienia cyjankowych sciekow galwanicznych za pomoco ozonu / W. Kunicki // Powl. ochz. – Warshawa, 1980. – № 4–5. – С. 10–15.
12. Якимов Л. С. Технологические аспекты обезвреживания цианосодержащих вод озоном / Л. С. Якимов, Л. Н. Зінчук, П. И. Шаболдо // Средства связи. – 1980. – № 3–4. – С. 41–46.
13. Лизунов В. В. Применение озона для нейтрализации цианид-ионов в сточных водах цехов гальванопокрытий // Водоподготовка и очистка промышленных стоков. – 1975. – № 11. – С. 203–206.
14. Чернявская А. П. Комплексообразование – эффективный метод устранения токсичности сточных вод цехов гальванопокрытий / А. П. Чернявская, В. П. Батюк // Водоподготовка и очистка промышленных стоков. – 1975. – № 11. – С. 197–203.
15. Gurnham C. F. Electroplating wastes : history, current status / C. F. Gurnham, L. Ganzel // Ynd. Finish (USA). – 1981. – № 11. – P. 14–17.
16. Милованов Л. В. Методы химической очистки сточных вод / Л. В. Милованов, Б. П. Краснов. – М. : Химия, 1967. – С. 21–25.
17. Новейшие способы очистки сточных вод гальванических цехов : тематическая информация. – Вильнюс : АН Лит. ССР, 1973. – 5 с.
18. Aldrich J. R. A better heavy metal waste treatment method / J. R. Aldrich // Metal Finish. – 1984. – № 11. – P. 29–34.
19. McAnally S. Nickel removal from wastewater using sulfide and carbonate / S. McAnally, L. Benefield, R. B. Reed // Metal Finish. – 1984. – № 8. – С. 16–19.
20. Пат. 7И464П Япония. Восстановление Cr(VI) двуокисью серы : цитируется / М. Утамура // РЖХ. – 1978.
21. Пат. 2И478П Япония. Способ очистки хромсодержащих сточных вод : цитируется / Т. Масалинду // РЖХ. – 1977.
22. Пат. 10И482П Япония. Способ очистки воды, содержащей тяжелые металлы : цитируется / М. Нисидои // РЖХ. – 1982.
23. Пат. 3869386 США, MKN G03 B27/24/Д.5. Removal of heavy metal ions from plating wastes / W. Azdebski // РЖХ. – 1985.
24. Пат. 5И402П Япония. Способ очистки вод, содержащих хромовую кислоту : цитируется / Ю. Такада // РЖХ. – 1977.
25. А.с. 812752 СССР. Способ очистки сточных вод от хрома / А. П. Сериков, А. Д. Михнев, С. Е. Петров. – Бюл. № 45 : ил.





26. Михнев А. Д. Реагентная очистка промышленных стоков гальванических цехов / А. Д. Михнев, И. А. Симилов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1982. – № 1. – С. 24–25.
27. Gromann A. Упрощение и оптимизация очистки сточных вод от тяжелых металлов / A. Gromann // *Galvanotechnik* (Берлин). – 1984. – № 6. – С. 751–752.
28. Пат. 5И-398П Италия. Piccinini C. Способ очистки сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов / C. Piccinini, F. Federici // РЖХ. – 1977.
29. Gomolka E. Oczyszczanie kwasnych sciekogo chromo-roych w urzadzeniach wielofunkcyjnych / E. Gomolka, B. Gomolka // *Guz, woda i techn. sanit* (Warszawa). – 1984. – № 3. – С. 63–68.
30. Рогов В. М. Гидромелиоративное и гидротехническое строительство / В. М. Рогов, Т. Л. Швецова // Республиканский межведомственный научно-технический сборник. – 1981. – № 9. – С. 79–82.
31. Использование отработанных травильных растворов для очистки промышленных сточных вод / В. С. Кузьмичкина, Г. И. Ломако, Т. С. Петкевич, Н. И. Мицкевич, А. Ф. Пестрак // *Весті АН БССР ; сер. Хим. науки* (Минск). – 1984. – № 5. – С. 97–101.
32. Barnes D. Principles of wastewater treatment process / D. Barnes // *PACE*. – 1980. – № 5. – С. 13–15.
33. Великая Л. П. Электрическое восстановление шестивалентного хрома в концентрированных сточных водах : сб. науч. тр. / Л. П. Великая, Е. Н. Федорова // *Исследования в области очистки сточных вод предприятий машиностроения, металлообработки и химической промышленности*. – 1983. – С. 40–42.
34. Арчакова Г. А. Применение электрического метода для очистки хромосодержащих сточных вод. Проблемы охраны природных и использования сточных вод / Г. А. Арчакова. – Минск : Наука и техника, 1974. – С. 165–171.
35. Разработка рациональной схемы очистки технологических вод Ленинградского абразивного завода : отчет по НИР № Б718749 УИИВХ. – Ровно, 1978. – С. 9–12.
36. Мамаков А. А. Опытнo-производственные испытания установки электрокоагуляции – флотации / А. А. Мамаков, В. Г. Ревенко, Н. Д. Глузберг // *Изв. АН Молд. ССР. – Кишинев*, 1977. – № 2. – С. 57–62.
37. А.с. 1011549 СССР Способ очистки сточных вод / Е. С. Светашова, И. Д. Леонова, Н. С. Панова. – Бюл. № 45 : ил.



38. Пат. 121847 ПНР. Urządzenie do depasywacji elektrod w procesach elektrolitycznych zwłaszcza przy oczyszczaniu ścieków / K. Stelmach, K. Wisniewski, S. Zielinski.
39. Horner G. D. Electrochemical removal of heavy metals from wastewater / G. D. Horner, J. D. Dyffey // 70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. Indianapolis (USA). – 1983. – С. 1–11.
40. Ковалев В. В. Восстановление деталей машин электрохимическим способом / В. В. Ковалев. – Кишинев : Машиностроение, 1984. – С. 110–130.
41. Ковалев В. В. Повышение эффективности электротехнической очистки сточных вод с использованием комбинированных железоалюминиевых электродов / В. В. Ковалев, М. И. Судварг, В. Н. Пынзарь // Электронная обработка материалов. – 1981. № 5. – С. 55–59.
42. А.с. 700468 СССР. Электрокоагулятор / И. В. Харитонов, Ю. А. Коваленко // БИОТЗ. – 1979. – № 44.
43. Назарян М. М. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков / М. М. Назарян, В. Т. Ефимов. – Х. : Машиностроение, 1983. – С. 17–23.
44. А.с. 912664 СССР. Установка для очистки хромосодержащих сточных вод. / В.Л. Филипчук, В.М. Рогов.
45. Мамаков А. А. Применение процесса электрофлотокоагуляции в технологии очистки металлосодержащих промышленных стоков / А. А. Мамаков // Электронная обработка материалов. – 1977. – № 4. – С. 67–69.
46. Гнусин Н. Н. Применение метода электрокоагуляции для очистки хромсодержащих растворов / Н. Н. Гнусин // Изв. Сев-Кавказского научного центра высшей школы. 1976. – № 3. – С. 86–88.
47. Даубарас Р. Ю. Совмещение методов электрокоагуляции и ионного обмена для очистки сточных вод гальванических цехов / Р. Ю. Даубарас, М. М. Григорович, Н. И. – Вильнюс : Академия наук Лит.ССР, 1976. – С. 253–257.
48. Рогов В. М. Применение электрохимического изменения величины pH и Eh в технологии очистки воды / В. М. Рогов, В. Л. Филипчук // Химия и технология воды. – 1983. – № 1. – С. 12–14.
49. Соловьев С. Г. Основные тенденции развития электротехнической очистки сточных вод / С. Г. Соловьев, М. Я. Фиошин, Е. И. Иванов. – Иркутск, 1984. – 55 с.
50. Пигага А. К. Электрохимические методы регенерации металлов из водных растворов / А. К. Пигага, В.А. Лаукминас //



Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве. – М. : Машиностроение, 1982. – С. 54–59.

51. Пат. 4292160 США. Apparatus for electrochemical removal of heavy metals such as chromium from dilute wastewater streams using flowthrough porous electrodes / P. J. Marcantonio.

52. Пат. 4208258 США Method for the recovery of mercury and other heavy metal ions from a liquid stream / E. M. Balko, S. D. Argade.

53. Veeraraghavan R. Electrochemical process of treatment of plating effluent / R. Veeraraghavan, R. P. Dambal // J. Electrochem. Soc. India. – 1982. – № 2. – С. 27–32.

54. Варенцов В. К. Окисление цианид- и роданид-ионов сточных вод на проточных пластинчатых и волокнистых анодах / В. К. Варенцов, З. Т. Белякова // Цветные металлы. – 1983. – № 3. – С. 103–105.

55. Бек Р. Ю. Электрохимическая очистка промышленных сточных вод от ксантогенов и цианидов / Р. Ю. Бек // Цветные металлы. – 1982. – № 2. – С. 97–99.

56. Оренштейн А. Е. Очистка сточных вод гальванических производств предприятий химического и нефтяного машиностроения / А. Е. Оренштейн // Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве. – М. : Мир, 1982. – С. 65–69.

57. Касаткин А. Г. Технологические процессы с применением мембран / А. Г. Касаткин. – М. : Мир, 1976. – 123 с.

58. Генкин В. Е. Электрохимические методы очистки промышленных сточных вод / В. Е. Генкин // Труды ВОДГЕО. – 1968. – №. 20. – С. 54–58.

59. А.с. 762912 СССР. Способ регенерации кислых растворов травления сталей / Л. Д. Кленишева, И. А. Вайнштейн, Л.Н. Кононенко, И.И. Игнатов.

60. А.с. 1105515 СССР. Способ регенерации кислот из фторсодержащих травильных растворов / И. А. Вайнштейн, Л. Д. Кленишева, Л. Л. Полищук, А. В. Задорожная.

61. Itoi S. Electrodialytic recovery process of metal finishing waste water / S. Itoi, Y. Nakamura, T. Kawahara // Water Life. Proc. Int. Congr. Desalin and Water Re. Use K. C. Channalasappa Mem. Nice. – 1979. – Vol. 3. – С. 383–389.

62. Дойчле А. Применение электродиализа для очистки промывных вод гальванических цехов / А. Дойчле, Е. Кублер // Гальванотехника (Берлин). 1984. – № 8. – С. 968–971.



63. Очистка цианосодержащих сточных вод методом электродиализа / Д. А. Мусакин, В. Б. Небогатов, Э. П. Ларин, Д. Б. Шуйский // Журнал прикладной химии. – 1981. – № 12. – С. 2722–2726.

64. Hartinger L. Taschenbush der abwasserbehandlung fur die metallverarbeitende Industrie. Carl Hanser Verlag / L. Hartinger. – Munchen ; Wien, 1976.

65. Даубарас Р. Ю. Ионообменная очистка сточных вод гальванических цехов и перспективы ее применения / Р. Ю. Даубарас // Водоподготовка и очистка промышленных стоков. – 1975. – №. 11. – С. 183–187.

66. Кублер Е. Экологические и экономические преимущества новой технологии фирмы “Dornier” для очистки сточных вод / Е. Кублер // Гальванотехника (Берлин). – 1984. – № 8. – С. 972–976.

67. Hartinger L. Recyclig – Moglichkeiten zur Ruckgewinnung von Losungsmitteln und Stoffen / L. Hartinger. – Berlin : Metallobertlache, 1975.

68. Michaels A. S. Ultrafiltration. Process in Sepation – and Purification [Vol 1. E. S. Perry, Ed., Interscience]. – New York, 1968. – P. 297.

69. Cartwright P. S. What’s new with reverse osmosis in metal finishing waste treatment / P. S. Cartwright // 70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. – Inclianapolis (USA). – 1983. – С. 2/1–2/10.

70. Снукишкис Ю. Ю. Очистка стоков гальваноцехов обратным осмосом / Ю. Ю. Снукишкис // Тр. АН ЛитССР. – 1983. – № 1(134). – С. 47–54.

71. Деревенских А. А. Влияние концентрации растворенного вещества на селективность мембраны / А. А. Деревенских, П. Ф. Балакин, К. Ф. Паус // Химия и физико-химия строительных материалов. – М., 1980. – С. 107–111.

72. Recent developments in thinfilm composite reverse osmosis membrane systems / R. L. Riley, P. A. Case, A. L. Lloyd, C. E. Milshead, M. Tagami // Desalinations. – 1981. – № 3. – С. 207–233.

73. Куролап Н. С. Применение методов ионного обмена и обратного осмоса для очистки хромсодержащих промышленных стоков / Н. С. Куролап, Б. Е. Милель, Д. Р. Измайлова // Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве. – М. : Машиностроение, 1982. – С. 28–33.

74. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией / А. А. Ясмиков, А. К. Орлов, Ф. Н. Карелин, Я. Д. Рапопорт. – М. : Стройиздат, 1978. – 128 с.



75. Пат. 65-49540, кл. В 01 j 20/20, согА1/28. Япония. Кэитдзир Нахахара, Якути Акио [опубл. 12.12.1980].

76. Hetzer A. Адсорбция ионов меди, свинца и кобальта активными углями / A. Hetzer, D. Hughes // Water Research. – 1984. – Vol. 18. – № 8. – P. 927–933.

77. Юсупов В. Д. Исследование сорбции ионов цинка природными минеральными сорбентами / В. Д. Юсупов, М. К. Сартбаев // Очистка сточных вод и кондиционирование воздуха Киргизии. – Фрунзе, 1980. – С. 3–9.

78. Извлечение меди из сточных вод природными цеолитами / З. Г. Зульфугаров, С. Б. Шарифова, С. М. Джафарова, С. А. Джафарова // Азербайджанский химический журнал. – 1981. – № 1. – С. 111–113.

79. Пат. 1ИЗ87П Япония. Обработка сточных вод, содержащих тяжелые металлы : цитируется / Ю. Сибуй, Х. Нисимура, Н. Татэси, М. Кимура // РЖХ. – М., 1981.

80. Родионов А. И. Исследования сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / А. И. Родионов // Подготовка поверхностей перед нанесением гальванических покрытий. – М., 1980. – С. 112–115.

81. Клушин В. Н. Использование отходов деревообрабатывающей промышленности для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / В. Н. Клушин, О. П. Милица, И. А. Залесина // Труды МХТИ. – 1981. – № 119. – С. 89–92.

82. Бернал И. Д. Структура воды и ионных растворов / И. Д. Бернал, Р. Х. Фоулер // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 14, № 5. – С. 586–644.

83. Биохимическая очистка хромсодержащих стоков // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 1997. – № 8. – С. 37.

84. Sterrit R. M. The influence of sludge age on heavy metal removal in the activated sludge process / R. M. Sterrit, J. N. Lester // Water Res. – 1981. – № 1. – С. 59–65.

85. Савранская Т. М. Исследование свойств активного ила как сорбента тяжелых металлов / Т. М. Савранская, Ю. Я. Елисеева // Технология очистки природных и сточных вод. – 1977. – № 1. – С. 57–63.

86. Мембранная очистка сточных вод гальванических цехов // Гальванотехника (Берлин) – 1984. – № 8, 75. – С. 1017–1019.

87. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский. – К. : Наукова думка, 1980. – 123 с.



88. Войтович В. Б. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванических цехов ионитами / В. Б. Войтович // Теория и практика сорбционных процессов (Воронеж). – 1983. – № 16. – С. 120–123.

89. Дмитриев В. Д. Об использовании электрокоагуляции в водооборотном цикле производства гальванопокрытий / В. Д. Дмитриев, Ю. И. Максимов // Электронная обработка материалов. – 1981. – № 1. – С. 63–67.

90. Найдено В. В. Очистка сточных вод гальванических производств / В. В. Найдено // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. – № 5. – С. 6–8.

91. Games P. Le recyclage on traitement de surface / P. Games // Galvano. – 1971. – № 407. – С. 48–50.

92. Erben K. Autbercitungsanlage zur Kreislauffurung, galwanischer Spulwasser nach dem Ionen-Austauschverfahren / K. Erben // Chem. – Anlagen Verfahren. – 1970. – № 5. – С. 121–125.

93. Le recyclage et l'economie d'eau dans les ateliers de galvanoplastie // Inter TECNIC. – 1970. – С. 251–253.

94. Измайлова Д. Р. Ионнообменный метод очистки промышленных стоков гальванических цехов / Д. Р. Измайлова // Водоснабжение и санитарная техника. – 1980. – № 4. – С. 7–9.

95. Panswad Thongchal, Tan-oosin Usaha. Chromic acid reclamation from an electroplating wastewater // Waste Treat. And Util.: Theory and Pract. Waste Manag. Proc. Int. Symp. – Waterloo : Oxford. – 1978. – С. 128–139.

96. Anlagen zur Abwasserbehandlung // Welthandform. – 1972. – № 7. – 22 с.

97. Kowuit die abwasserfreie Galvanik? // Oberflache und YOT. – 1977. – № 8. – С. 388–389.

98. Пат. 55-49560 Япония. Замкнутая система очистки сточных вод / Ф. Киёто // РЖХ. – 1980.

99. Гнусин Н. К. Замкнутое водоснабжение гальванических цехов / Н. К. Гнусин, Н. В. Витульская, И. А. Белоброва // Современные методы очистки промышленных сточных вод и внедрение их на предприятиях отрасли. – М., 1974.

100. Белевцев А. Н. Комплексные схемы очистки сточных вод гальванических производств / А. Н. Белевцев, П. Ф. Канзас, Л. В. Милованов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1984. – № 10. – С. 4–6.



101. Ягелене И. И. Очистка стоков гальваноцехов электрохимическим методом / И. И. Ягелене, Р. Ю. Даубарас // Труды АН. Лит. ССР, серия Б. – 1982. – Т. 5 (132).

102. Ковалёв В. В. Повышение эффективности электрохимической очистки сточных вод с использованием комбинированных электродов / В. В. Ковалёв // Электронная обработка материалов. – 1981. – № 5. – С. 55–59.

103. Pcyron M. Recyclage on detoxication directe des effluents de galvanoplasie / M. Pcyron // Surfaces, finit, et protect. – 1969. – № 43. – С. 33–38.

104. Прохоров В. А. Основы автоматизации аналитического контроля химических производств / В. А. Прохоров. – М. : Химия, 1984. – 320 с.

105. Concard J. La depurazione delgi effluenti della industriedi trattamento delle superfici metallichen / J. Concard // Anquinamento. – 1971. – № 10. – С. 14–23.

106. Mattok G. Water re-use from industrial effluents by the method of controlled recirculation / G. Mattok // Chem and Ind. – 1970. – № 2. – С. 46–53.

107. Pawlowski L. Closed water circulation in plating plants / L. Pawlowski, N. Wasag // Effluent and Water Treatj. – 1982. – № 4. – С. 147–149.

108. Пат. 90943, кл. CO2C5/00 ПНР. Sposob przeplywowego oczyszczania sciekow galwanicznych. Moszczynski j. [опубл. 15.12.1977].

109. Hartmann M. W. Wasserriekgewinnung und abwasserbehandlung in der metalloborflächenbehandlung / M. W. Hartmann // End.-Anz. – 1972. – № 96. – С. 1815.

110. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1988. – 288 с.

111. Витульская Н. В. Метод электрокоагуляции в организации замкнутого водоснабжения гальванических производств / Н. В. Витульская // Известия Сев.-Кавказского научного центра высшей школы. Технические науки. – 1981. – № 4. – С. 83–85.

112. Усков А. И. Лабораторная установка обратного осмоса / А. И. Усков, О. М. Грузо, Н. Я. Любман, Е. Ш. Мазин // Очистка сточных вод и оборотных вод предприятий цветной металлургии Казметанобр. – Алма-Ата, 1975. – 165 с.

113. Schrantz J. Job plater with a vision / J. Schrantz // Ynd. Finish (USA). – 1973. – № 6. – С. 24–29.



114. Pure Water – a Vital part ob PCB manufacture // Finish Ind. – 1978. – № 8. – С. 42.

115. Monully K. J. Reverse osmois field test: closed loop recovery of zinc cyanide rinsewaters. AES Research Project / K. J. Monully // 66th Annu. Techn. Conf. – Atlanta (USA), 1979.

116. Mugjyceru rugjюcy wate Purif and Liquid Wastes Treat. – 1976. – № 9. – С. 891.

117. Лаврова З. Д. Переработка никельсодержащих СВ гальванического производства / З. Д. Лаврова // Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве. – М., 1982. – С. 34–36.

118. Swalheim D. A. Rx for pollution constrol: recovery & recycling plating effluents / D. A. Swalheim, J. F. McNutt // Plat and surface Finish. – 1977. – № 1. – С. 22–26.

119. Bhattacharyya D. Charged membrane ultrafiltration of heavy metal salts: application to metal recovery and water reuse / D. Bhattacharyya, P. Scheaf Dalid, B. Orievers Robert // Can. J. Chem. Eng. – 1976. – № 3. – С. 185–189.

120. Candwallader E. A. An energy afficent system for closed-loop treatment of electroplating waste water / E. A. Candwallader, J. F. Collins, J. L. McCanley // Plat. and Surface Finish. – 1982. – № 1. – С. 30–35.

121. New evaporation process : key to zero discharge for electrolaters // Civil engineering. – 1982. – № 8. – С. 58–59.

122. Marinkow N. Galvanische Uberzuge und Umweltschutz / N. Marinkow // Galvanotechnik. – 1983. – № 2. – С. 161–163.

123. Galvo Benjamin R. Save on plating waste system / R. Galvo Benjamin, M. Cullota // Water and Wasters Eng. – 1972. – № 1. – С. 18–19.

124. Kuskowski M. Zastosowanie wymieniaczy do oszyszczenia sciekow galwanicznych / M. Kuskowski, J. Pasluszko // Inst. Techn. precyzyjn (Warszawa). – 1972. – № 6. – С. 1–2.

125. Измайлова Д. П. Ионообменный метод очистки промышленных стоков гальванических цехов / Д. П. Измайлова // Водоснабжение и санитарная техника. – 1980. – № 4. – С. 7–9.

126. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Э. Бучило. – М. : Металлургия, 1974. – 179 с.

127. Зальцман Л. Г. Спутник гальваника / Л. Г. Зальцман, С. М. Черная. – К. : Техника, 1984. – 210 с.

128. Коваленко Д. Г. Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводства, создание малоотходных, эко-





логически чистых производств / Д. Г. Коваленко // Перспективная технология производства РЭА. – 1991. – № 3. – С. 3–5.

129. Кузнецов С. О. Разработка малоотходных технологических процессов нанесения гальванических покрытий / С. О. Кузнецов, Е. Н. Олахов // Технология. – 1987. – № 2. – С. 11–13.

130. Предельные допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / под ред. Г. П. Безпаятнова. – М. : Химия, 1975. – 120 с.

131. Процессы и аппараты пищевых производств / В. Н. Стабников, В. Д. Попов, В. М. Лысянский, Ф. А. Редько. – М. : Пищевая промышленность, 1976. – С. 28–32.

132. Гибкие автоматизированные гальванические линии : справочник / под ред. В. Л. Зубченко. – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с.

133. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский. – К. : Наукова думка, 1980. – С. 441–449.

134. Душкин С. С. Улучшение технологии очистки природных и сточных вод магнитным полем. – Х. : Изд. ХГУ, 1988. – 147 с.

135. А.с. 664330 СССР. Способ фильтрации растворов в процессе очистки природных и сточных вод / [С. С. Душкин, В. И. Беляев, В. Д. Семенюк]. № 2155908 ; заяв. 6.02.82 // Открытия. Изобретения. – 1985. – № 16. – С. 34.

136. Душкин С. С. Исследование магнитной активации ионов при корректировке солевого состава сточных вод химкомбината / С. С. Душкин, В. И. Беляев // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1982. – № 8. – С. 112–117.

137. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / під ред. А. К. Запольського. – К. : Лібра, 2000. – 551 с.

138. Душкин С. С. Интенсификация процессов очистки воды магнито-электрической активацией раствора коагулянта / С. С. Душкин // Строительство и архитектура. – 1985. – № 6. – С. 105–107.



## ЗМІСТ

---

Вступ .....	3
<b>1. Схеми водопостачання</b>	
1.1. Водопостачання гальванічного цеху.....	7
1.2. Замкнуті системи водного господарства гальванічних виробництв .....	20
<b>2. Стічні відходи виробництв</b>	
2.1. Рідкі відходи автоматичних гальванічних ліній .....	41
2.2. Технологічні води гальванічних виробництв.....	55
<b>3. Очистка стічних вод</b>	
3.1. Методи очистки стоків .....	67
3.2. Біохімічний метод очистки стоків.....	78
3.3. Метод зворотного осмосу, ультрафільтрація .....	81
3.4. Реагентне очищення стічних вод .....	87
3.5. Мембранні методи очистки .....	99
3.6. Очищення ціан- і хромовмістких рідких відходів .....	105
3.7. Іонообмінний метод очистки .....	129
3.8. Сорбційні методи очищення .....	152
3.9. Очистка із застосуванням магнітного поля .....	154
Література .....	160



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

Наукове видання

*Нестер Анатолій Антонович,  
Корчик Наталія Михайлівна,  
Баран Богдан Андрійович*

## СТІЧНІ ВОДИ ПІДПРИЄМСТВ ТА ЇХ ОЧИЩЕННЯ



Монографія

Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

Відповідальний за випуск: **В.С. Яремчук**

Художнє оформлення обкладинки: **О.С. Ванчурова**

Редактор-коректор: **Г.І. Слободян**

Комп'ютерна верстка: **Д.В. Рижкова**

Підписано до друку 30.12.2008

Формат 30 × 42/2. Папір офс. Гарн. Times New Roman  
Друк різнографією. Ум. друк. арк. – 10,03. Обл.-вид. арк. – 9,20  
Тираж 300. Зам. № 408/07

---

Віддруковано в редакційно-видавничому центрі ХНУ  
29016, м. Хмельницький, вул. Інститутська, 7/1